

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-089759

(43)Date of publication of application : 28.03.2003

(51)Int.Cl. C09D 4/00
B05D 1/36
B05D 7/24
// A61K 6/00

(21)Application number : 2001-283409

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 18.09.2001

(72)Inventor : NAKATSUKA KAZUMITSU

(54) KIT FOR COATING AND METHOD FOR COATING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a kit for coating, concealing the colors of a material to be coated such as a metal, a metal alloy, a resin, a ceramics, an earthenware material, a composite resin cured material, a hard tissue, capable of forming a coating layer having an excellent durability in adhesivity to a material to be covered even being exposed under an environment of always making a contact with water, and a method for coating.

SOLUTION: The kit for coating consists of (A) an adhesive composition containing (a) an adhesive polymerizable monomer and (b) a solvent and (B) a coating composition containing (c) a fluorocarbon group-containing polymerizable monomer, (d) a polymerizable monomer, (e) a polymerization initiator and (f) an inorganic filler having ≥ 1.9 birefringence, and the method for coating comprises applying the adhesive composition (A) on the surface of the material to be coated, applying the coating composition (B) on the same composition by laminating and further polymerizing and curing the coating layers to form a coating layer on the surface of the material to be coated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-89759
(P2003-89759A)

(43) 公開日 平成15年3月28日 (2003.3.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 D 4/00		C 0 9 D 4/00	4 C 0 8 9
B 0 5 D 1/36		B 0 5 D 1/36	Z 4 D 0 7 j
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 Z 4 J 0 3 8
// A 6 1 K 6/00		A 6 1 K 6/00	B

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2001-283409(P2001-283409)	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成13年9月18日(2001.9.18)	(72) 発明者	中塚 和光 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング用キット及びコーティング方法

(57) 【要約】

【課題】 金属、金属合金、樹脂、セラミックス、陶材、コンポジットレジン硬化物及び硬質組織等の被着体の色を遮蔽し、かつ、長期間、常時水と接する環境下に曝しても、被着体に対して優れた接着強さの耐久性を有するコーティング層を形成できるコーティング用キット及びコーティング方法を提供すること。

【解決手段】 接着性重合性単量体 (a) 及び溶剤 (b) を含有する接着性組成物 (A) と、フルオロカーボン基含有重合性単量体 (c)、重合性単量体 (d)、重合開始剤 (e) 及び屈折率が1.9以上の無機フィラー (f) を含有するコーティング組成物 (B) から構成されるコーティング用キット；並びに被着体表面に該接着性組成物 (A) を塗布した後、その上に該コーティング組成物 (B) を積層塗布し、更に該塗布層を重合硬化させることにより被着体表面にコーティング層を形成するコーティング方法。

(2) 開2003-89759 (P2003-89759A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 接着性重合性単量体(a)及び溶剤(b)を含有する接着性組成物(A)と、フルオロカーボン基含有重合性単量体(c)、重合性単量体(d)、重合開始剤(e)及び屈折率が1.9以上の無機フィラー(f)を含有するコーティング組成物(B)から構成されるコーティング用キット。

【請求項2】 被着体表面に接着性重合性単量体(a)及び溶剤(b)を含有する接着性組成物(A)を塗布した後、その上にフルオロカーボン基含有重合性単量体(c)、重合性単量体(d)、重合開始剤(e)及び屈折率が1.9以上の無機フィラー(f)を含有するコーティング組成物(B)を積層塗布し、更に該塗布層を重合硬化させることにより被着体表面にコーティング層を形成することを特徴とするコーティング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、医療、電子産業、精密機械産業、宝飾等の各種分野において優れた接着性を有するコーティング層を形成可能なコーティング用キット及びコーティング方法に関する。本発明のコーティング用キット及びコーティング方法は、上記した種々の分野において適用することができるが、金属、金属合金、樹脂、セラミックス、陶材、コンポジットレジン硬化物及び硬質組織等の被着体の色を遮蔽し、かつこれらの被着体に対して非常に優れた接着強さの耐久性を示すので、歯科用分野に特に好適である。以下、歯科用の用途を例にして本発明を説明する。

【0002】

【従来の技術】歯科治療及び歯科用修復材料の作製においては、審美性の観点から金属合金をはじめとする金属製の鋳造体等を有機材料でコーティングすることがしばしば行われる。このような金属製の鋳造体を有機材料でコーティングする方法としては、例えば、特開平2-40322号公報に、酸化剤を含む溶剤を金属表面に塗布した後、その上に、重合性単量体、光開始剤、還元剤及び屈折率が1.9以上の無機フィラーを含有させたコーティング組成物を積層塗布して硬化させる方法が記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、該公報に具体的に記載されている重合性単量体(フルオロカーボン基含有重合性単量体の記載はない)を用いてコーティングした場合には、確かに金属製の鋳造体をコーティングする手法としては有用ではあるものの、長期間、常時水と接する環境下では、コーティング層と金属製の鋳造体との接着力が低下するという問題点がある。

【0004】本発明の目的は、金属、金属合金、樹脂、セラミックス、陶材、コンポジットレジン硬化物及び硬質組織等の被着体の色を遮蔽し、かつ、長期間、常時水

と接する環境下に曝しても、優れた接着強さの耐久性を有するコーティング層を形成可能なコーティング用キット及びコーティング方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、撥水性に優れたフルオロカーボン基含有重合性単量体について着目し、鋭意検討を重ねた結果、驚くべきことに接着性重合性単量体と溶剤を含有する接着性組成物を被着体表面に塗布した後、その上にフルオロカーボン基含有重合性単量体、重合性単量体、重合開始剤及び屈折率が1.9以上の無機フィラーを含有するコーティング組成物を積層塗布し、重合硬化せしめてコーティング層を形成することにより、被着体の色を遮蔽し、かつ、非常に優れた接着強さの耐久性を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】即ち、本発明は、接着性重合性単量体

(a)及び溶剤(b)を含有する接着性組成物(A)と、フルオロカーボン基含有重合性単量体(c)、重合性単量体(d)、重合開始剤(e)及び屈折率が1.9以上の無機フィラー(f)を含有するコーティング組成物(B)から構成されるコーティング用キットである。

【0007】更に本発明は、被着体表面に接着性重合性単量体(a)及び溶剤(b)を含有する接着性組成物(A)を塗布した後、その上にフルオロカーボン基含有重合性単量体(c)、重合性単量体(d)、重合開始剤(e)及び屈折率が1.9以上の無機フィラー(f)を含有するコーティング組成物(B)を積層塗布し、更に該塗布層を重合硬化させることにより被着体表面にコーティング層を形成させることを特徴とするコーティング方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の接着性組成物(A)に使用する接着性重合性単量体(a)としては、例えば、イオウ基含有重合性単量体(a1)、リン酸基含有重合性単量体(a2)、カルボン酸基含有重合性単量体(a3)、スルホン酸基含有重合性単量体(a4)及び重合性基を有するシランカップリング剤(a5)等のように金属、金属合金、硬質組織、樹脂、コンポジットレジン硬化物、セラミックス及び陶材等に対して接着性を有する重合性単量体を挙げることができる。なお、本発明においては(メタ)アクリルをもってメタクリルとアクリルの両者を包括的に表現する。

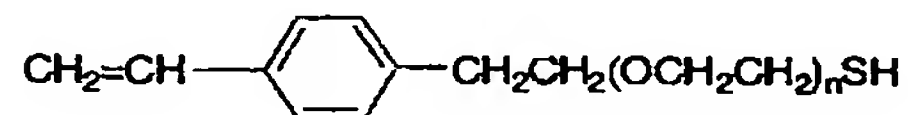
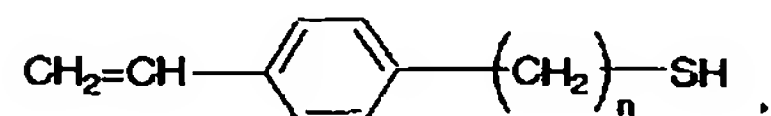
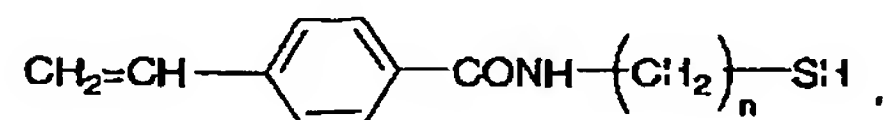
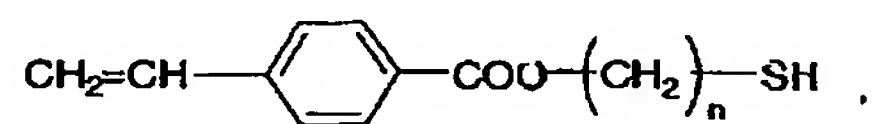
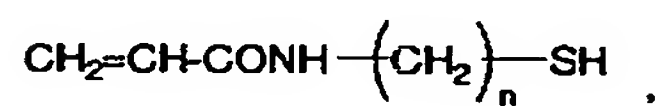
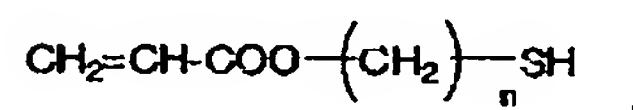
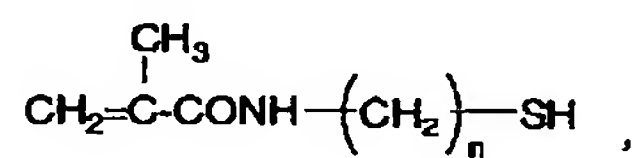
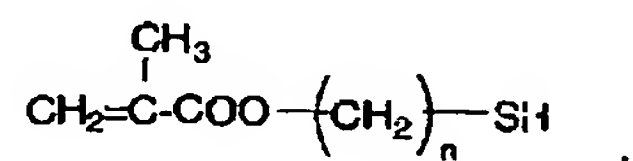
【0009】イオウ基含有重合性単量体(a1)としては、例えば、分子内にメルカプト基、ヒドロポリスルフィド基、スルフィド基、ポリスルフィド基、チオアルデヒド基、チオケトン基、チオアセタール基、チオカルボン酸基、チオカルボン酸エステル基、チオカルボン酸無水物基、チオフェンカルボン酸基、チイラン基、メルカプトチアジアゾール基、チオウラシル基、トリアジンジチオン基、トリアジンモノチオン基、チオリン酸基、チ

(3) 開2003-89759 (P2003-89759A)

オリン酸エステル基、チオピロリン酸基、チオピロリン酸エステル基、チオリン酸ハライド基を有する重合性単量体等を挙げることができる。より具体的には、例えば、以下の化合物を挙げることができる。なお、これらのイオウ基含有重合性単量体のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等も接着性を示すので好適に使用される。

【0010】

【化1】

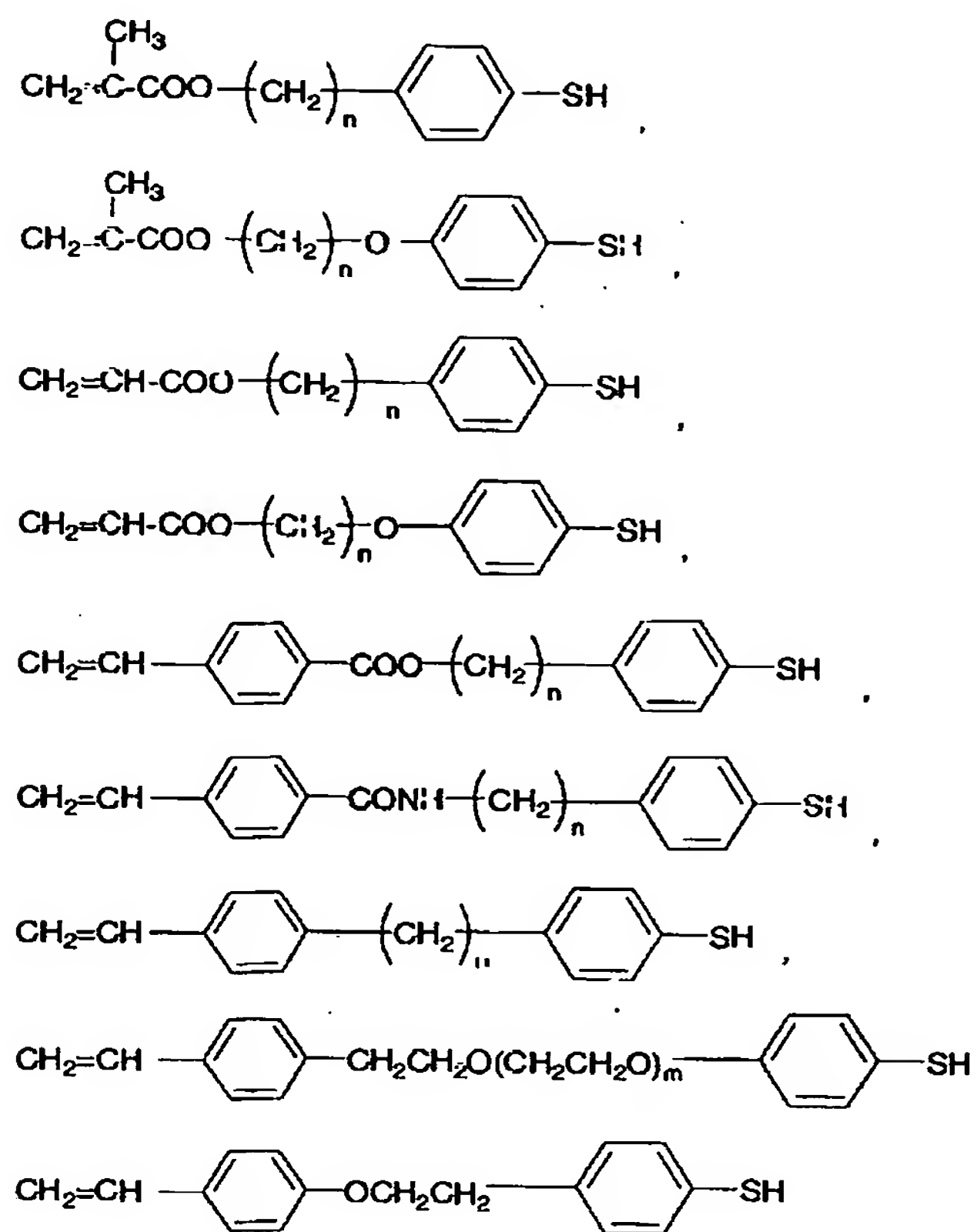


$n = 1 \sim 20$ の整数

【0011】

【化2】

(4) 開2003-89759 (P2003-89759A)

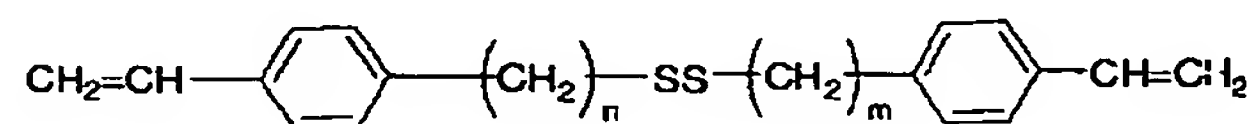
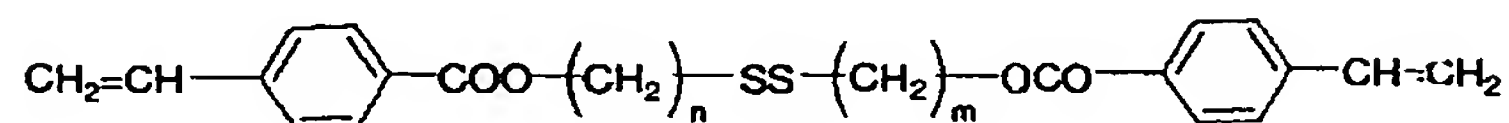
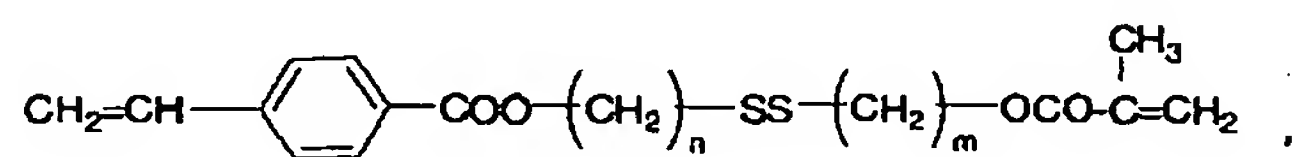
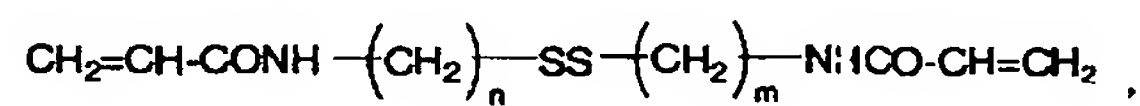
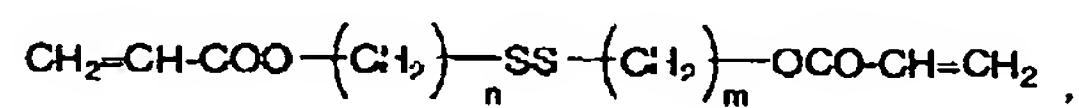
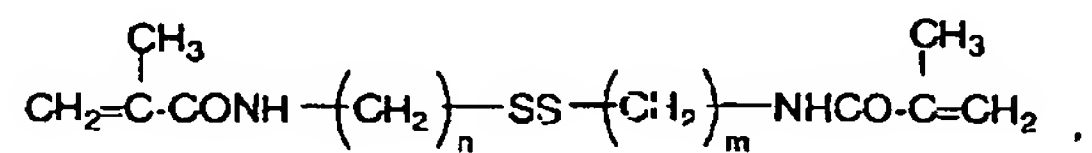
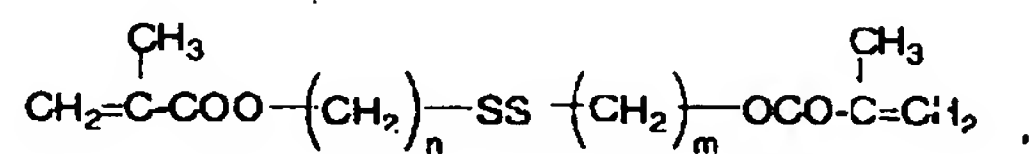


$n=1\sim 20$ の整数、 $m=0\sim 20$ の整数

【0012】

【化3】

(5) 開2003-89759 (P2003-89759A)

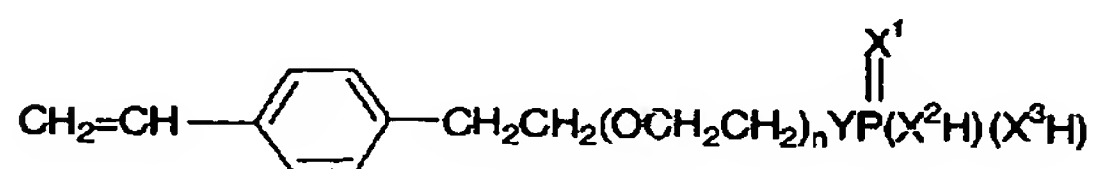
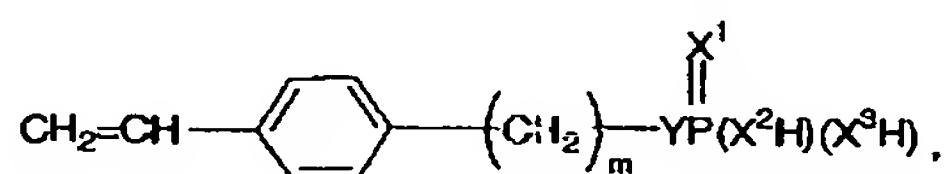
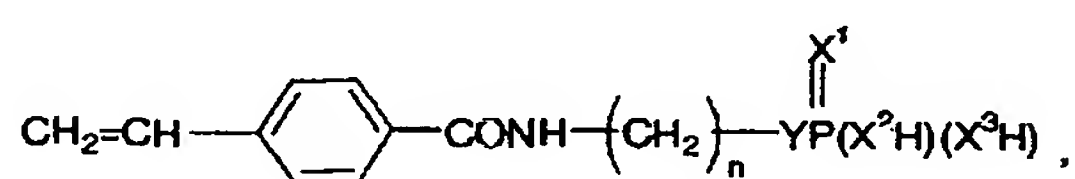
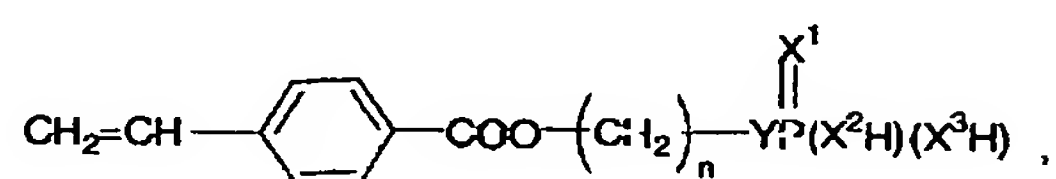
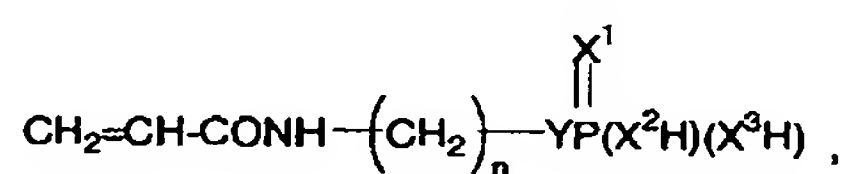
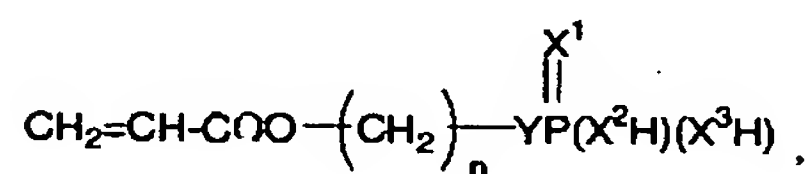
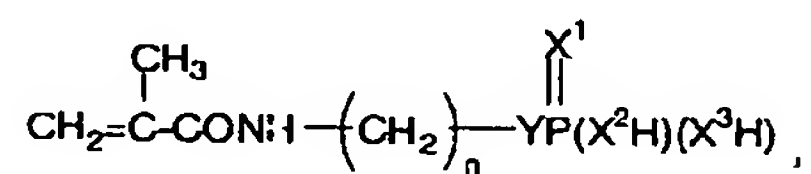
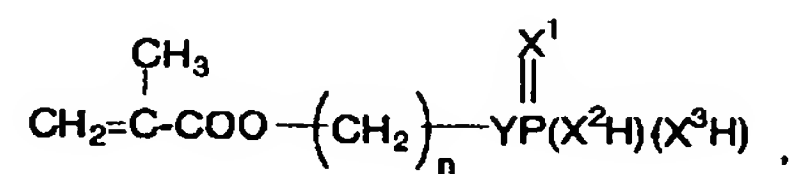


n = 1~20の整数、m = 1~20の整数

【0013】

【化4】

(6) 開2003-89759 (P2003-89759A)



n = 1 ~ 20の整数

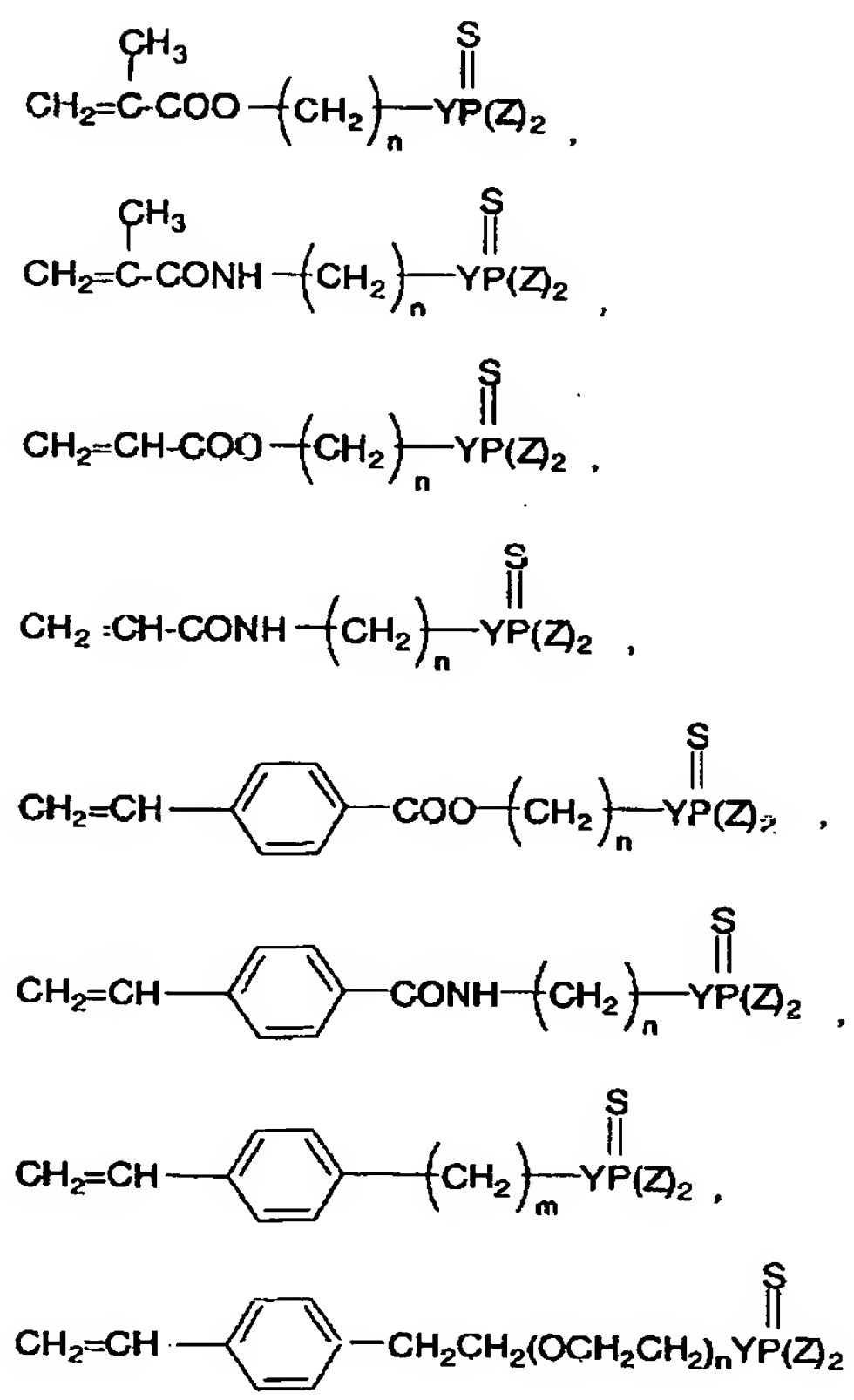
m = 0 ~ 20の整数

Y = O, S, NH 又は CH₂X¹, X², X³ = O 又は S(ただし、X¹, X², X³のうち、少なくとも一つはS)

【0014】

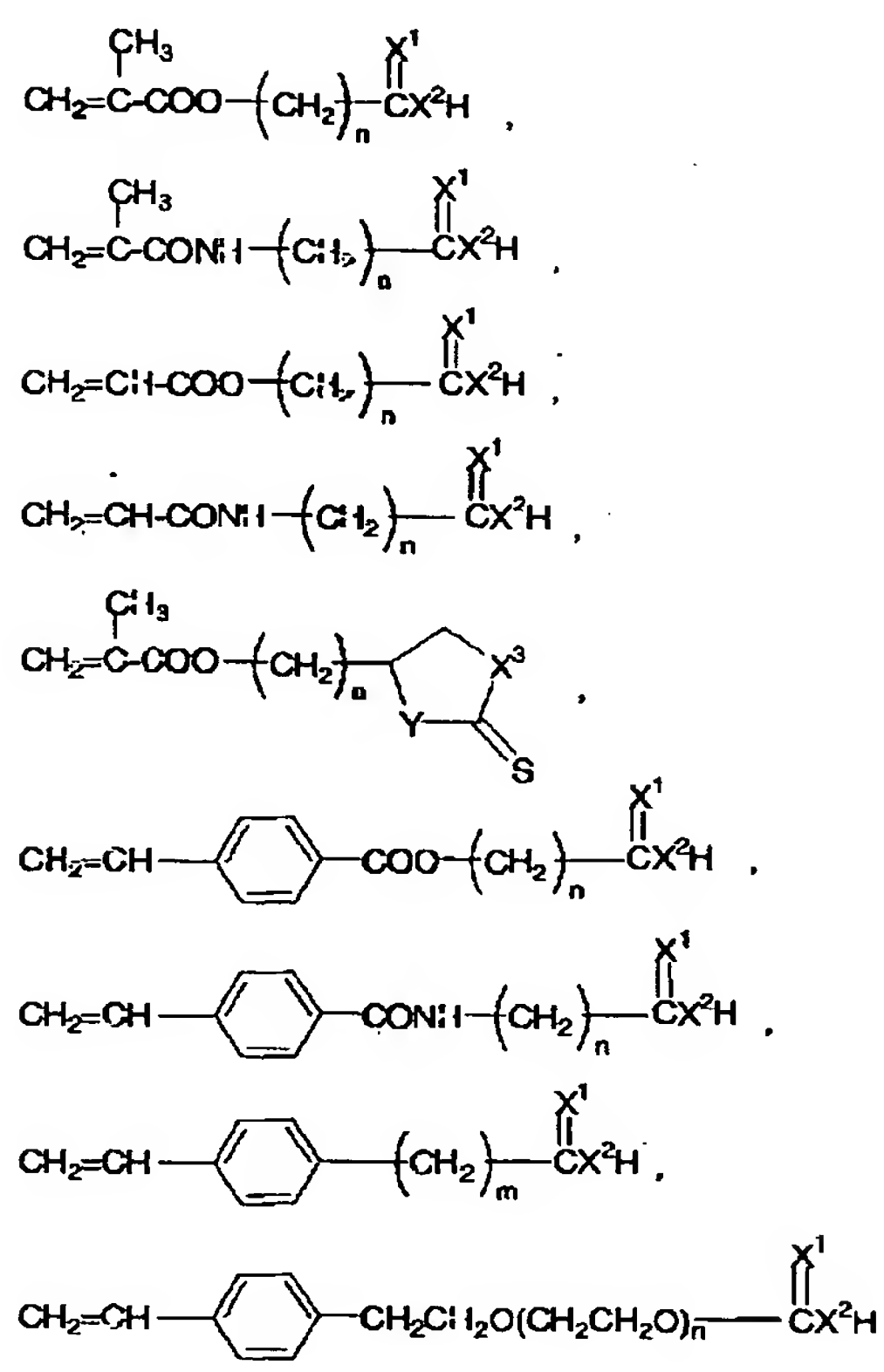
【化5】

(7) 開2003-89759 (P2003-89759A)



n = 1 ~ 20の整数
m = 0 ~ 20の整数
Y = O、S、NH 又は CH₂
Z = ハロゲン

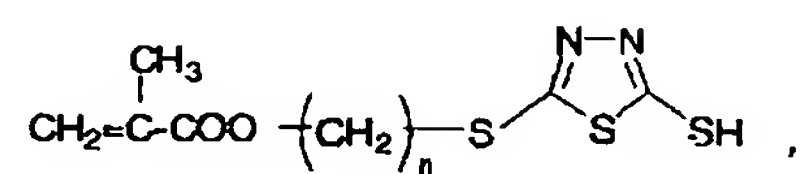
【0015】
【化6】



n = 1 ~ 20の整数
m = 0 ~ 20の整数
Y = O、S、NH 又は CH₂
X¹、X²、X³ = O 又は S
(ただし、X¹、X² のうち、少なくとも一方はS)

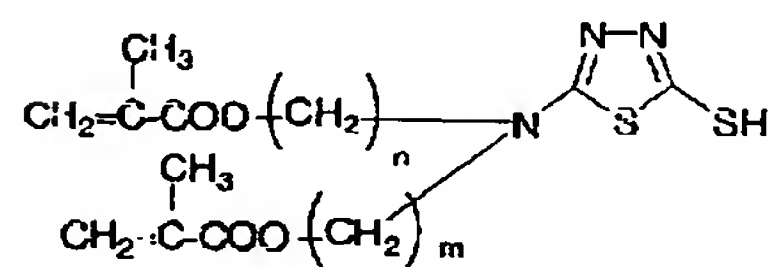
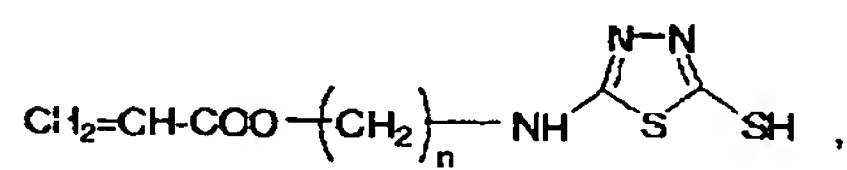
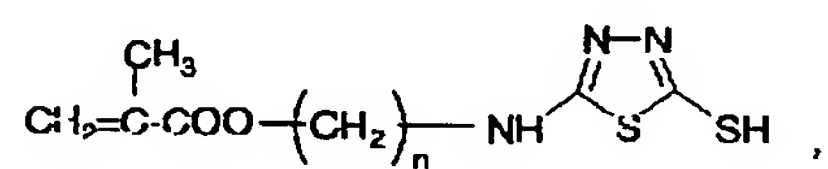
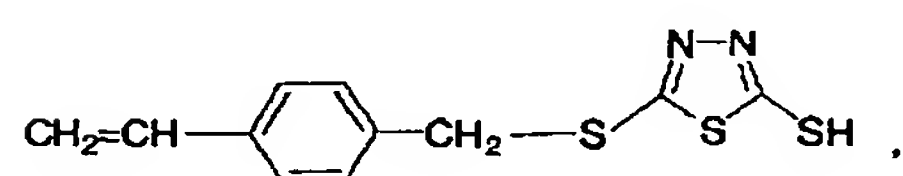
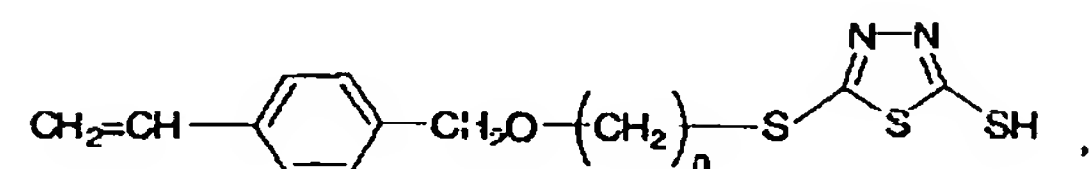
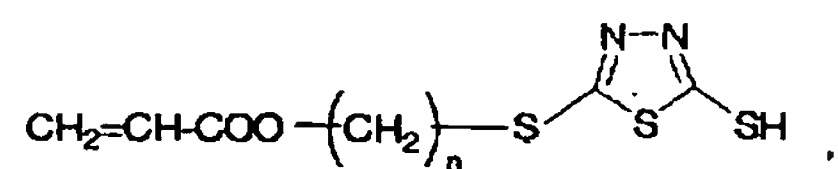
【0016】
【化7】

(8) 開2003-89759 (P2003-89759A)

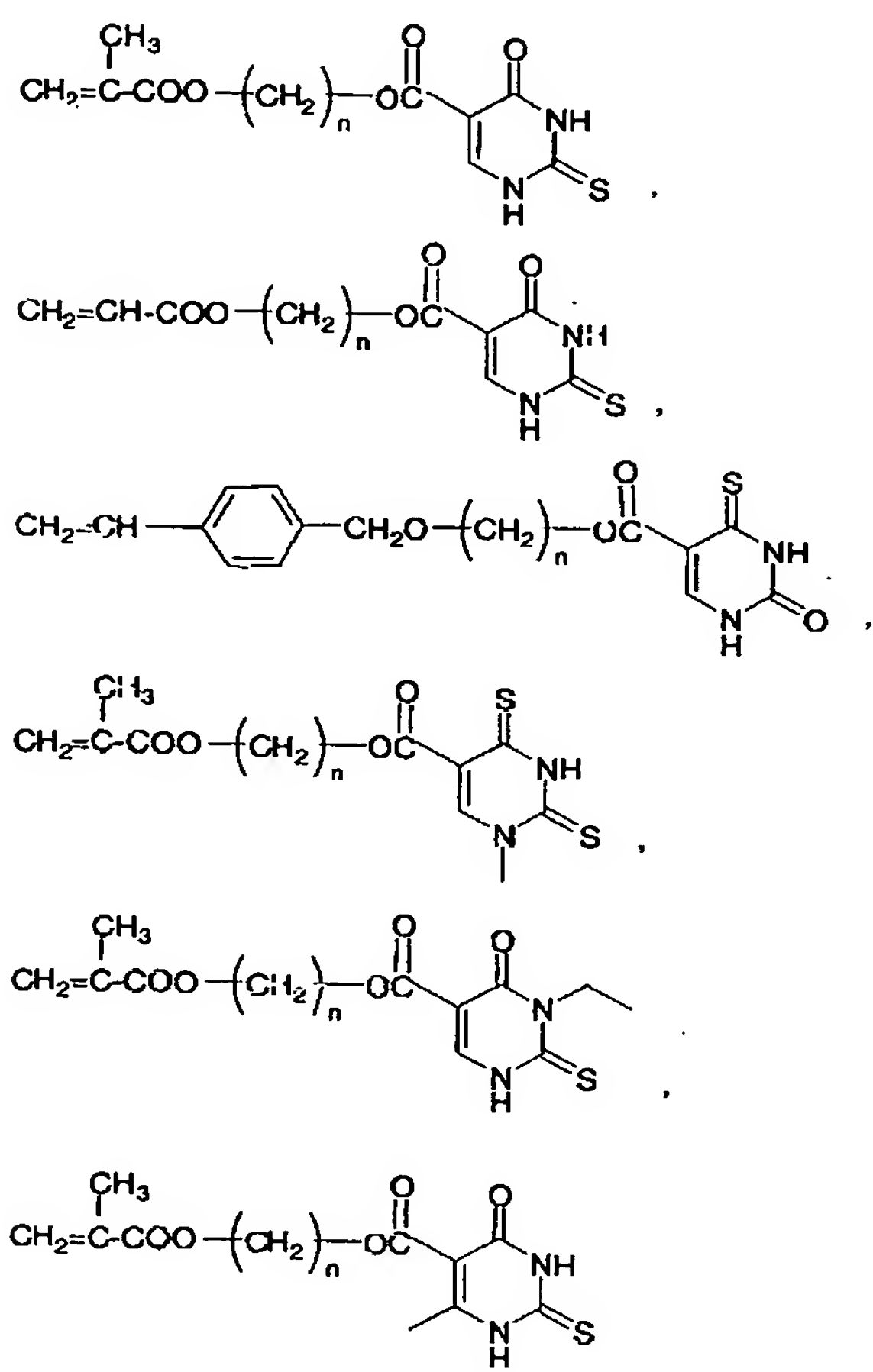


【0017】

【化8】

 $n = 1 \sim 20$ の整数 $m = 1 \sim 20$ の整数

(9) 開2003-89759 (P2003-89759A)

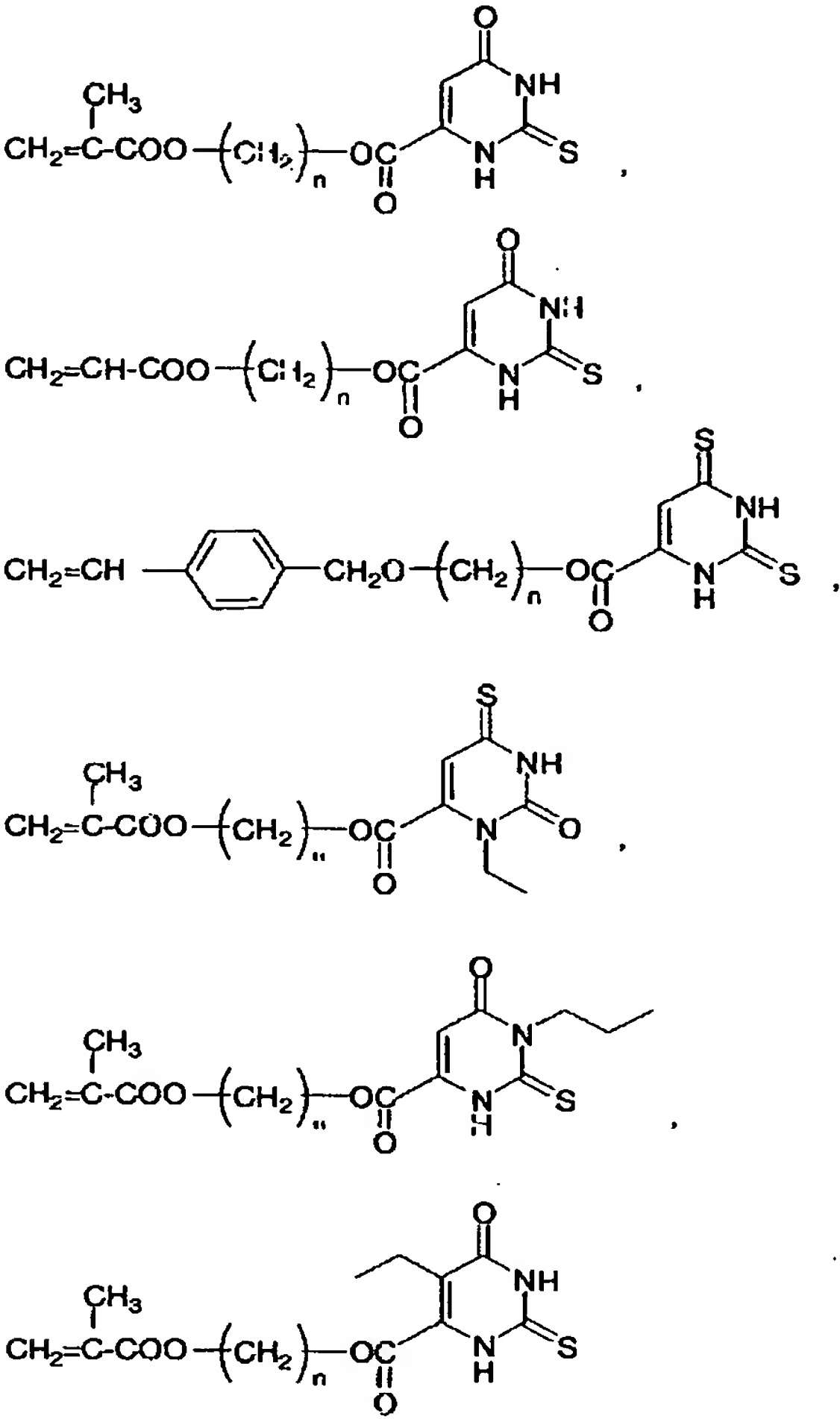


$n = 1 \sim 20$ の整数

【0018】

【化9】

(10) 2003-89759 (P2003-89759A)

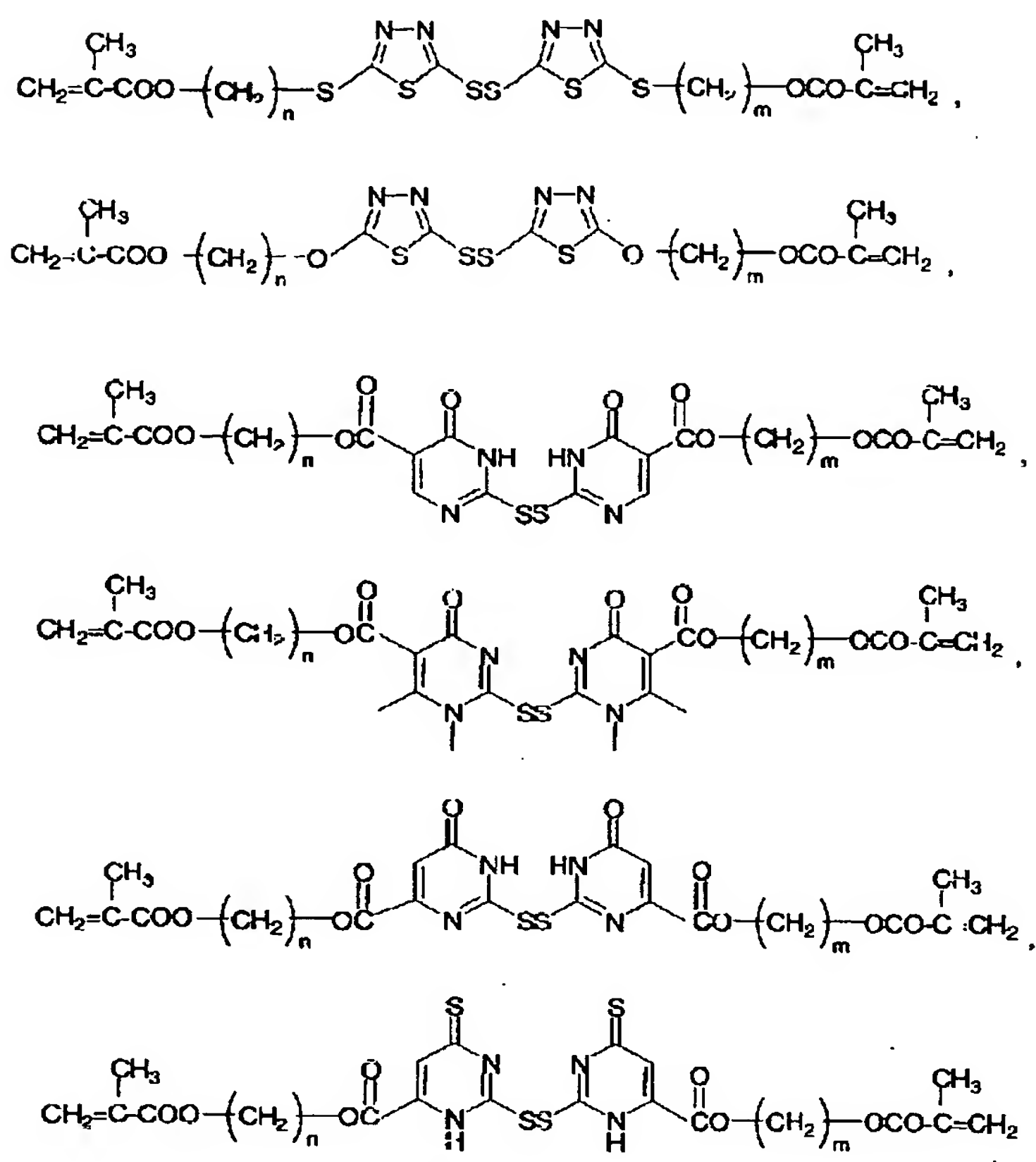


n = 1~20の整数

【0019】

【化10】

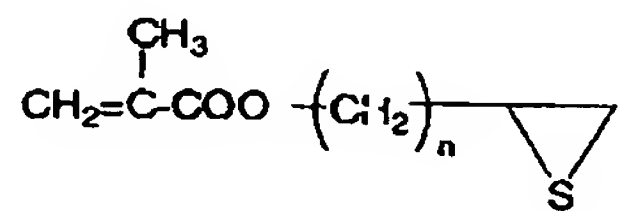
(11) 2003-89759 (P2003-89759A)



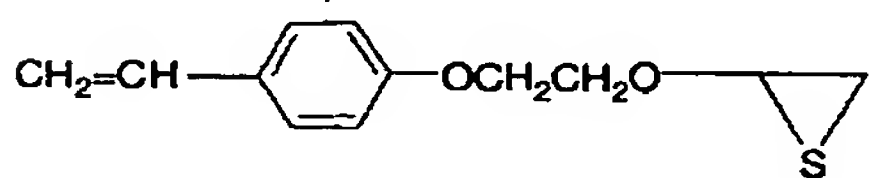
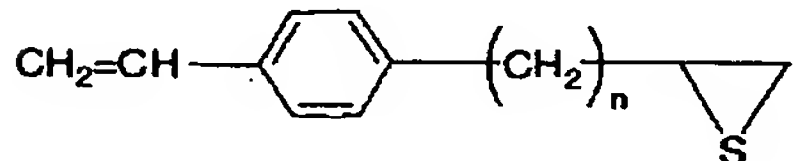
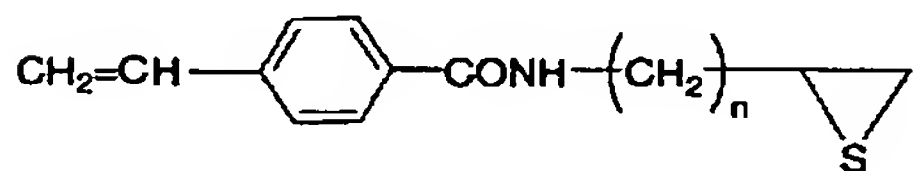
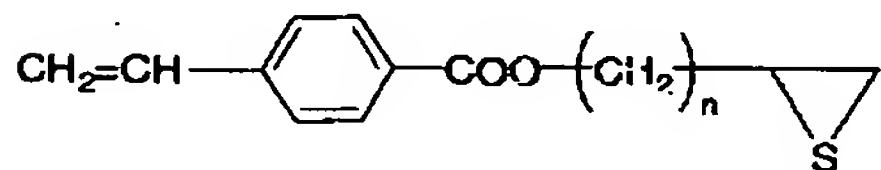
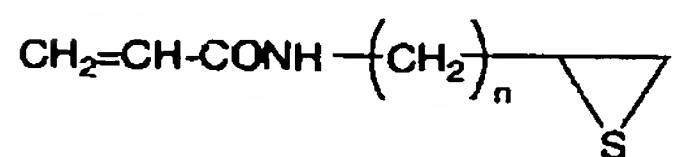
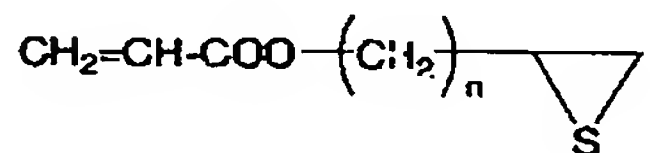
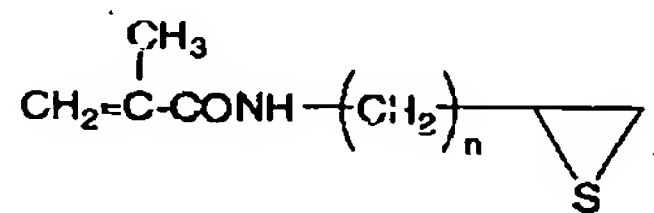
n = 1 ~ 20の整数
m = 1 ~ 20の整数

【0020】
【化11】

(12) 第2003-89759 (P2003-89759A)

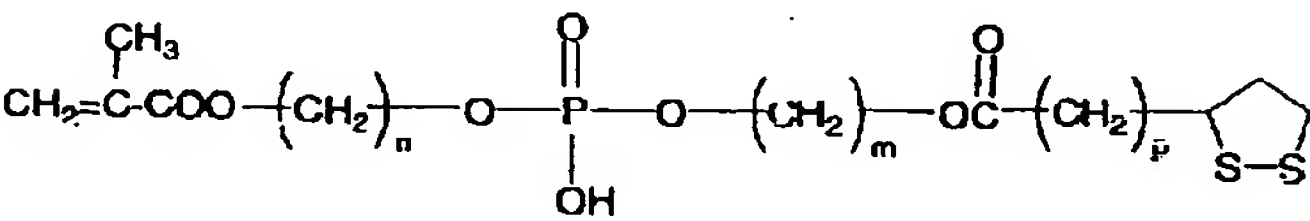
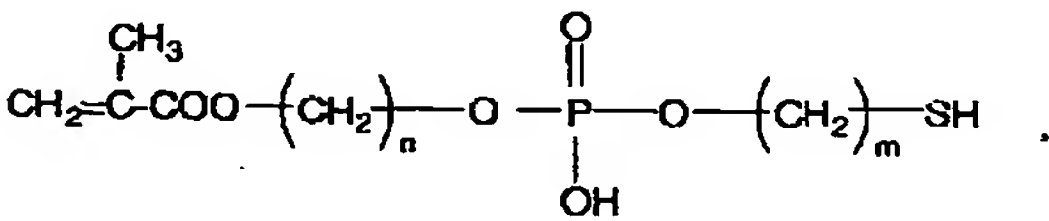
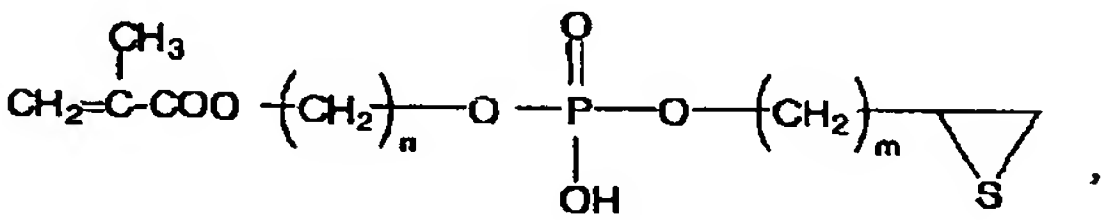
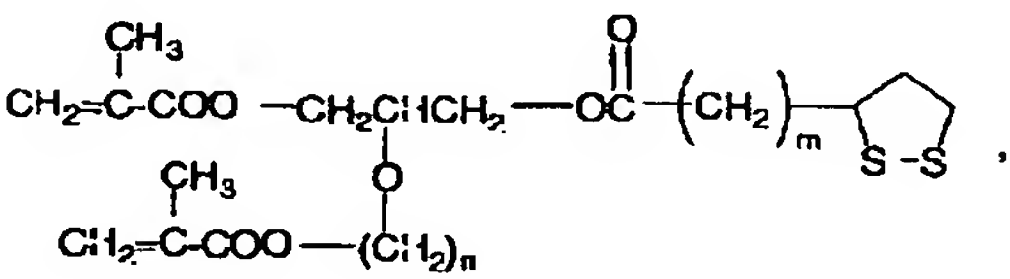
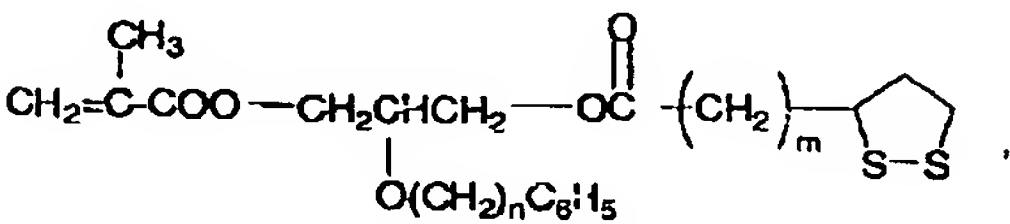
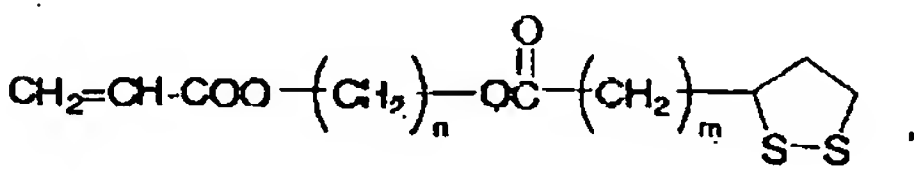
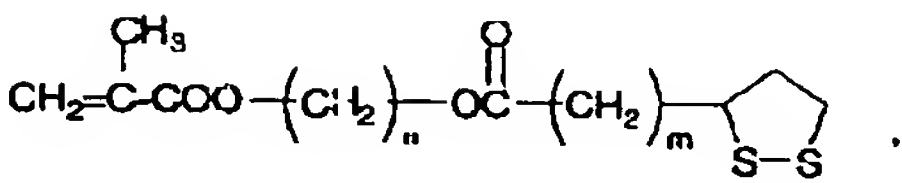


【0021】
【化12】



r=1~20の整数

(13) 2003-89759 (P2003-89759A)

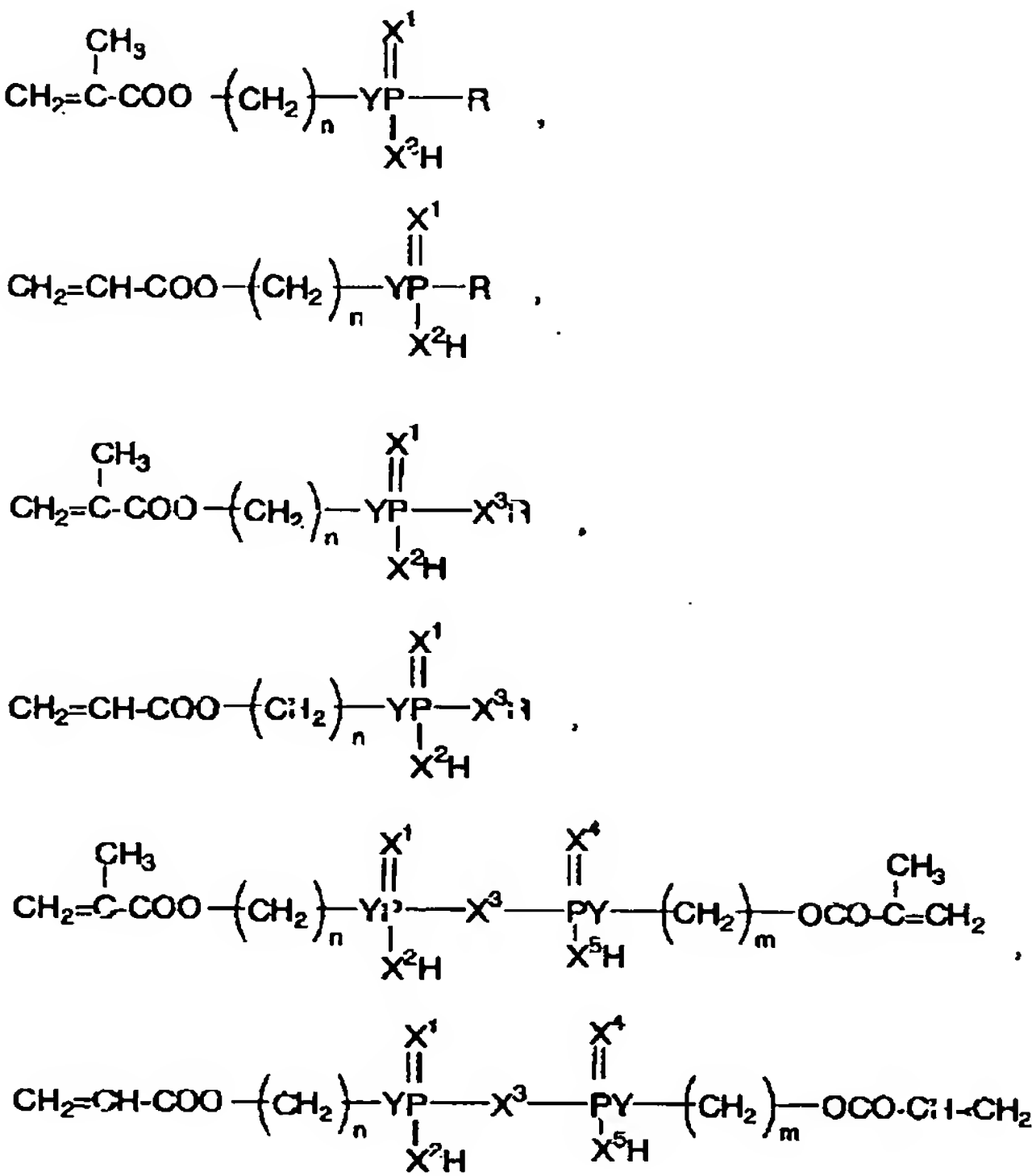


n = 1~20の整数
m = 1~20の整数
p = 1~20の整数

【0022】

【化13】

(15) 2003-89759 (P2003-89759A)

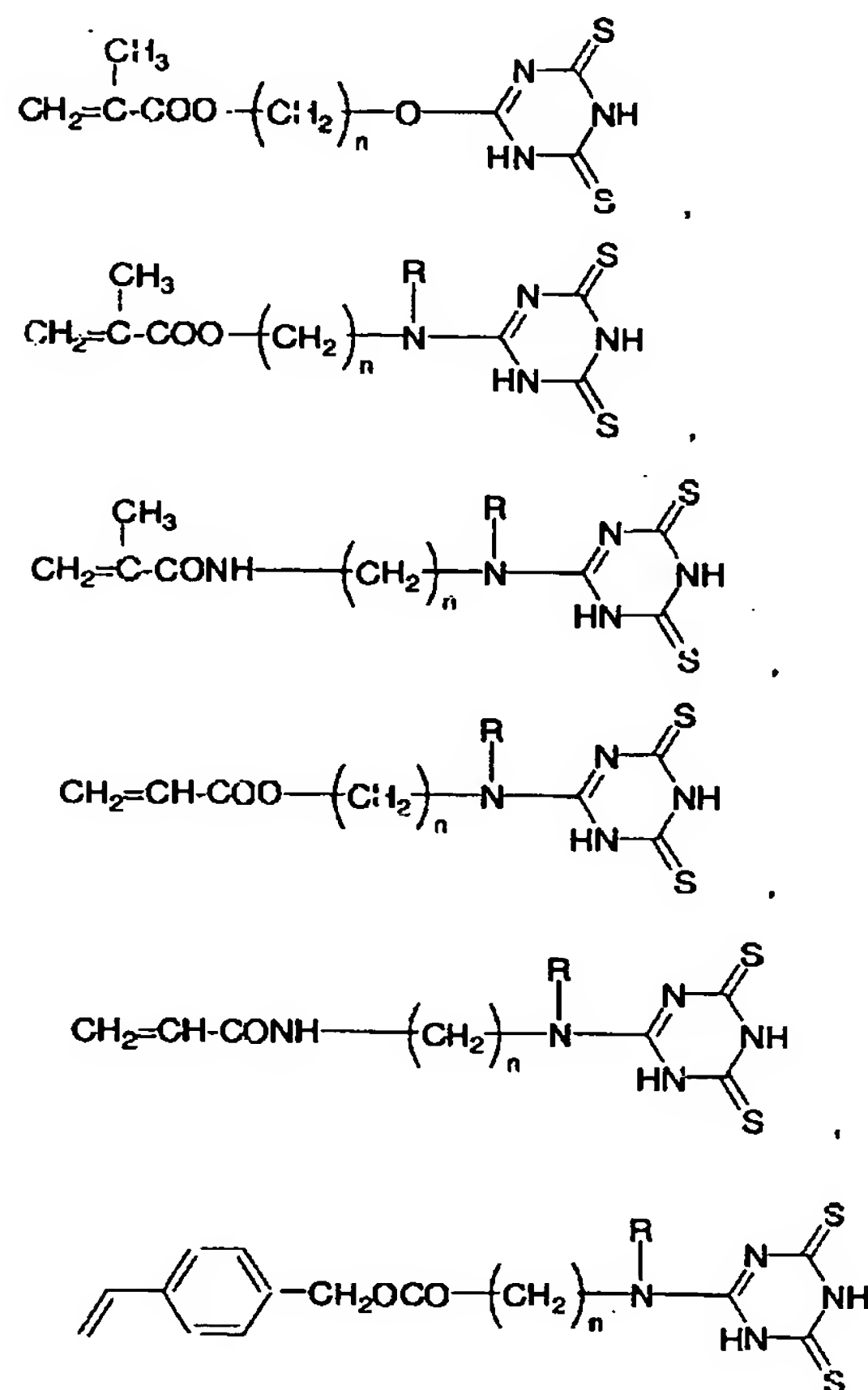


$n = 1 \sim 20$ の整数
 $m = 0 \sim 20$ の整数
 $Y : O, S, NH$ 又は CH_2
 $X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 = O$ 又は S
(ただし、 X^1, X^2, X^3 のうち、少なくとも一つは S)
 $R : H, CH_3, CH_2CH_3, CH_2CH_2CH_3, \text{—}\text{C}_6\text{H}_5, \text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—OCH}_3$

【0024】

【化15】

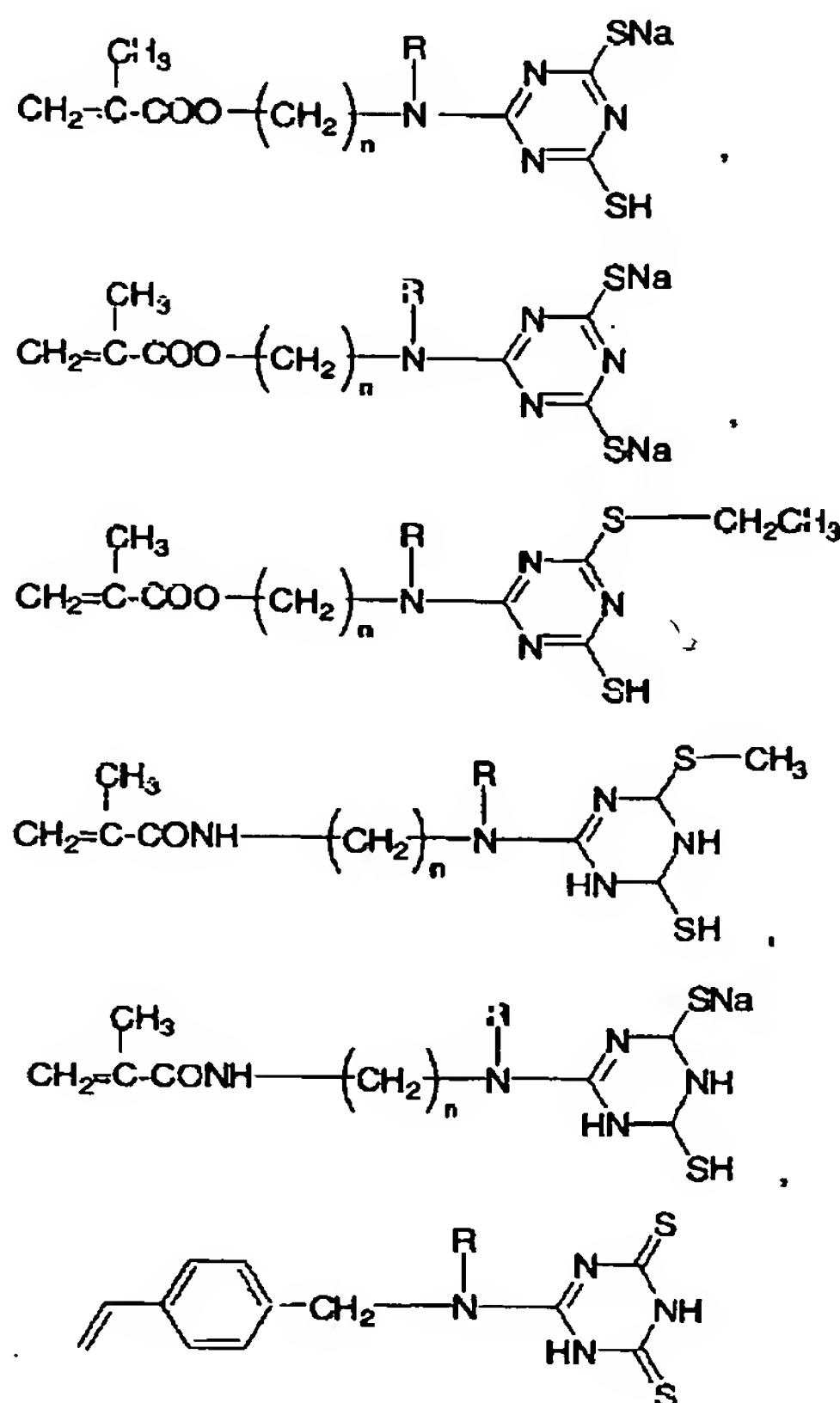
(16) 2003-89759 (P2003-89759A)

 $n = 1 \sim 20$ の整数 $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$


【0025】

【化16】

(17) 頁2003-89759 (P2003-89759A)



n = 1~20の整数

R = H, CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃, CH₂-

【0026】リン酸基含有重合性単量体 (a2) としては、例えば、分子内にリン酸基〔ホスフィニコ基；=P(=O)OH、ホスホノ基；-P(=O)(OH)₂〕やピロリン酸基〔-P(=O)(OH)-O-P(=O)(OH)-〕を有する重合性単量体等を挙げることができる。より具体的には、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジヒドロジェンホスフェート、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルジヒドロジェンホスフェート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルジヒドロジェンホスフェート、5-(メタ)アクリロイルオキシペンチルジヒドロジェンホスフェート、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルジヒドロジェンホスフェート、7-(メタ)アクリロイルオキシヘプチルジヒドロジェンホスフェート、8-(メタ)アクリロイルオキシオクチルジヒドロジェンホスフェート、9-(メタ)アクリロイルオキシノニルジヒドロジェンホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート、11-(メタ)アクリロイルオキシウンデシルジヒドロジェンホスフェート、12-(メタ)アクリロイルオキシド

デシルジヒドロジェンホスフェート、16-(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルジヒドロジェンホスフェート、20-(メタ)アクリロイルオキシエイコシルジヒドロジェンホスフェート、ジ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕ヒドロジェンホスフェート、ジ〔4-(メタ)アクリロイルオキシブチル〕ヒドロジェンホスフェート、ジ〔6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシル〕ヒドロジェンホスフェート、ジ〔8-(メタ)アクリロイルオキシオクチル〕ヒドロジェンホスフェート、ジ〔9-(メタ)アクリロイルオキシノニル〕ヒドロジェンホスフェート、ジ〔10-(メタ)アクリロイルオキシデシル〕ヒドロジェンホスフェート、1,3-ジ(メタ)アクリロイルオキシプロピル-2-ジヒドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルヒドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル2-プロモエチルヒドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルホスホン酸等；特開平3-294286号公報に記載されてい

(18) 2003-89759 (P2003-89759A)

る(5-メタクリロキシ)ペンチル-3-ホスホノプロピオネート、(6-メタクリロキシ)ヘキシル-3-ホスホノプロピオネート、(10-メタクリロキシ)デシル-3-ホスホノプロピオネート、(6-メタクリロキシ)ヘキシル-3-ホスホノアセテート、(10-メタクリロキシ)デシル-3-ホスホノアセテート等；特開昭62-281885号公報に記載されている2-メタクリロイルオキシエチル(4-メトキシフェニル)ヒドロジェンホスフェート、2-メタクリロイルオキシプロピル(4-メトキシフェニル)ヒドロジェンホスフェート、ピロリン酸ジ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕、ピロリン酸ジ〔4-(メタ)アクリロイルオキシプロピル〕、ピロリン酸ジ〔6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシル〕、ピロリン酸ジ〔8-(メタ)アクリロイルオキシオクチル〕、ピロリン酸ジ〔10-(メタ)アクリロイルオキシデシル〕等；更には、特開昭52-113089号公報、特開昭53-67740号公報、特開昭53-69494号公報、特開昭53-144939号公報、特開昭58-128393号公報、特開昭58-192891号公報に例示されているリン酸基含有重合性単量体が挙げられるが、更には、これらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびアンモニウム塩等も挙げられる。

【0027】カルボン酸基含有重合性単量体(a3)としては、例えば、分子内にカルボン酸基〔カルボキシル基； $-C(=O)OH$ 、酸無水物基； $-C(=O)-O-C(=O)-$ 〕を有する重合性単量体等を挙げることができる。より具体的には、例えば、マレイン酸、メタクリル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシプロピルオキシカルボニルフタル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルオキシカルボニルフタル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシオクチルオキシカルボニルフタル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシデシルオキシカルボニルフタル酸、およびこれらの酸無水物；5-(メタ)アクリロイルアミノペンチルカルボン酸、6-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 1-ヘキサンジカルボン酸、8-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 1-オクタンジカルボン酸、10-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 1-デカンジカルボン酸、11-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 1-ウンデカンジカルボン酸等が挙げられるが、更には、これらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびアンモニウム塩等も挙げられる。

【0028】スルホン酸基含有重合性単量体(a4)としては、例えば、分子内にスルホン酸基〔スルホ基； $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 〕を有する重合性単量体等を挙げることができる。より具体的には、例えば、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-スルホエチル(メタ)ア

クリレート、10-スルホデシル(メタ)アクリレート、6-スルホヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられるが、更には、これらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびアンモニウム塩等も挙げられる。

【0029】重合性基を有するシランカップリング剤(a5)としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルトリメトキシシラン、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルトリエトキシシラン、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルトリメトキシシラン、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルトリエトキシシラン、11-(メタ)アクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン、11-(メタ)アクリロイルオキシウンデシルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルペンタメチルジシロキサン等が挙げられる。

【0030】これらの接着性重合性単量体は、被着体の種類によっても接着力が異なり、例えば、金、白金、パラジウム、あるいはこれらの金属を多く含む合金等に対して接着する場合には、イオウ基含有重合性単量体(a1)を使用すると優れた接着性を得ることができる。また、ニッケル、クロム、コバルト、鉄、チタン、アルミニウム、銀、銅、スズ、あるいはこれらの金属を多く含む合金等に対して接着する場合には、リン酸基含有重合性単量体(a2)、カルボン酸基含有重合性単量体(a3)を使用すると優れた接着性を得ることができる。また、歯、骨、爪などの硬質組織に対して接着する場合には、リン酸基含有重合性単量体(a2)、カルボン酸基含有重合性単量体(a3)、スルホン酸基含有重合性単量体(a4)を使用すると優れた接着性を得ることができる。陶材、セラミックス、コンポジットレジン硬化物に対して接着する場合には、リン酸基含有重合性単量体(a2)、カルボン酸基含有重合性単量体(a3)、重合性基を有するシランカップリング剤(a5)を使用すると優れた接着性を得ることができる。従って、これらの種々の接着性重合性単量体を組み合わせて使用すれば、あらゆる被着体に対して、優れた接着性を得ることができるので好ましい。

【0031】これらの接着性重合性単量体(a)は1種類または複数種類の組み合わせで用いられる。これらの接着性重合性単量体(a)の含有量は、あまり多すぎたり、あまり少なすぎたりすると接着強度が低下することがあるので、本発明の接着性組成物(A)の全重量に対して、好ましくは0.00001~90重量%の範囲、より好ましくは0.001~50重量%の範囲、更に好

(19) 2003-89759 (P2003-89759A)

ましくは0.1～30重量%の範囲で配合される。

【0032】本発明の接着性組成物(A)に使用する溶剤(b)としては、上記の接着性重合性単量体(a)を溶解あるいは均一に分散できるものであれば何ら制限されないが、例えば、揮発性溶剤(b1)や上記に述べた接着性重合性単量体以外の重合性単量体(b2)が好適に使用される。かかる揮発性溶剤(b1)としては、通常、常圧の沸点が150℃以下、特に110℃以下の揮発性溶剤が好ましく、例えば、水、エタノール、メタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル、メチルメタクリレート等のエステル類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ヘプタン、ヘキサン、トルエン等の炭化水素類及びクロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類等が好適に使用される。中でも、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルメタクリレート、水等が好適に使用される。これらの揮発性溶剤は、通常、使用する際に歯科用エアースリンジなどによって可能な限り蒸散されることが望ましい。

【0033】重合性単量体(b2)の具体例を以下に示すが、一つのオレフィン性二重結合を有する単量体を一官能性単量体とし、オレフィン性二重結合の数に応じて、二官能性単量体、三官能性単量体等と表現する。

【0034】一官能性単量体：2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2,3-ジブromoプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0035】二官能性単量体：エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(オキシエチレン基の数が9、14および23)、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート、2,2-ビス

[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]フェニル]プロパン、1,2-ビス[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]エタン、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、1,2-ビス(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)エタン、[2,2,4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)]ジメタクリレート、1,3-ジ(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン等が挙げられる。

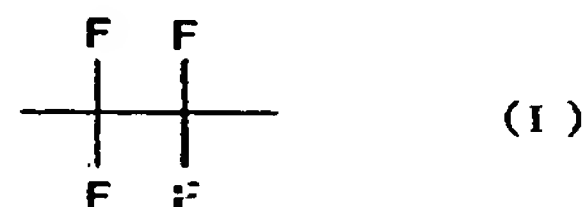
【0036】三官能性以上の単量体：トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、N,N'-(2,2,4-トリメチルヘキサメチレン)ビス[2-(アミノカルボキシ)プロパン-1,3-ジオール]テトラメタクリレート、1,7-ジアクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラアクリロイルオキシメチル-4-オキシヘプタン等が挙げられる。

【0037】これらの溶剤(b)は、1種類または複数種類の組み合わせで用いられる。また、これらの溶剤(b)の含有量は特に限定されないが、あまり少なかったり、多かたりすると接着強度が低下する場合があるので、本発明の接着性組成物(A)の全重量に対して、好ましくは10～99.99999重量%の範囲、より好ましくは50～99.999重量%の範囲、更に好ましくは70～99.9重量%の範囲で使用される。

【0038】本発明のコーティング組成物(B)に使用するフルオロカーボン基含有重合性単量体(c)は、分子内に下記の式(I)で表されるフルオロカーボン基を有し、かつ、メタクリロイル基、アクリロイル基、ビニル基、ビニルベンジル基等のオレフィン性二重結合を含有する重合性単量体である。

【0039】

【化17】



【0040】かかるフルオロカーボン基含有重合性単量体(c)としては、例えば、以下の一般式(1)～(26)で表される重合性単量体を挙げることができる。

【0041】

【化18】

(20) 第2003-89759 (P2003-89759A)

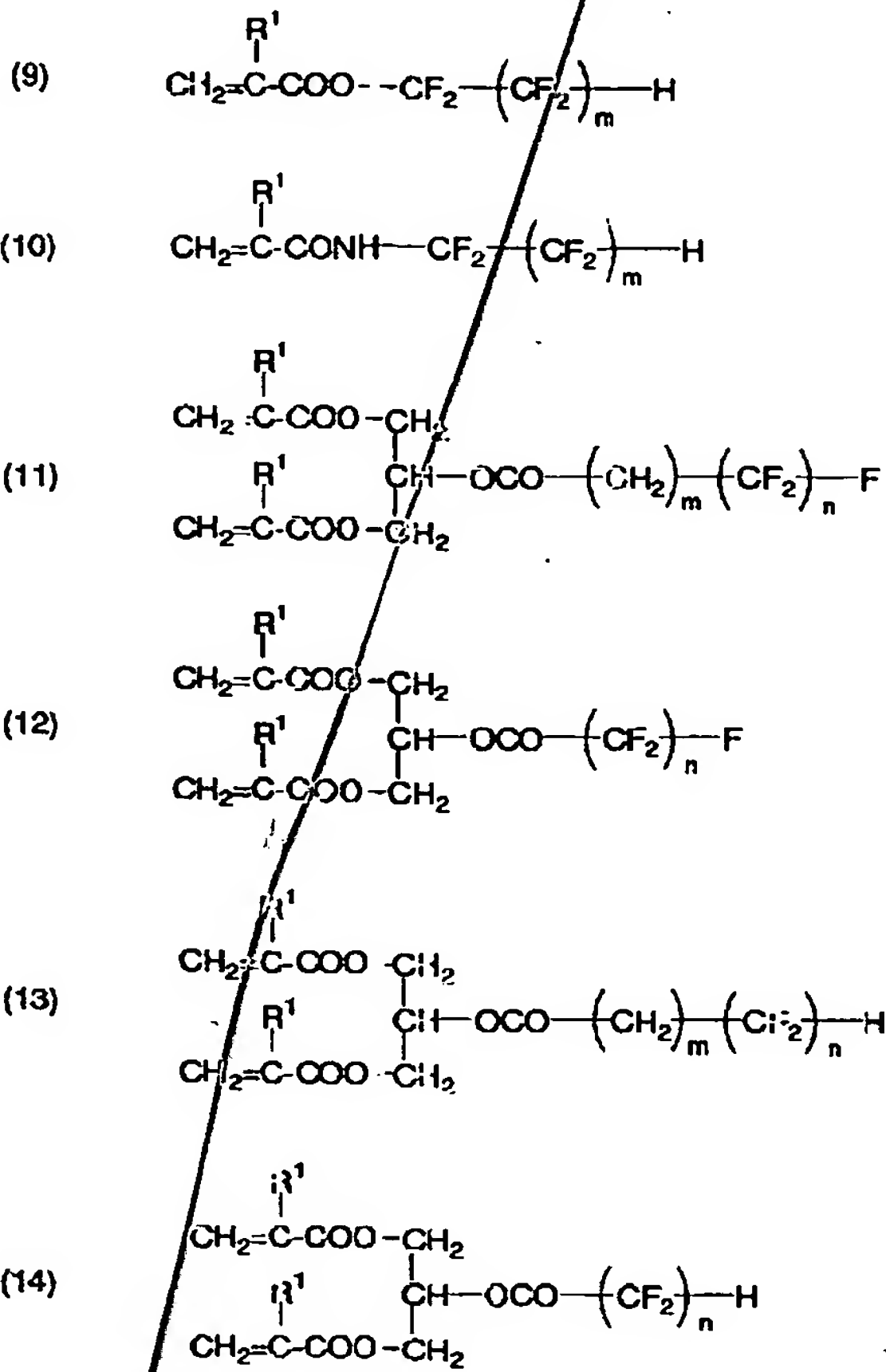
- (1) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}-(\text{CH}_2)_m-(\text{CF}_2)_n-$
- (2) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}-(\text{CH}_2)_m-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
- (3) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}-(\text{CH}_2)_m-\left[(\text{CF}_2)_p\text{O}\right]_q-(\text{CF}_2)_n-\text{F}$
- (4) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CONH}-(\text{CH}_2)_m-(\text{CF}_2)_n-\text{F}$
- (5) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}-\text{CF}_2-(\text{CF}_2)_m-\text{F}$
- (6) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CONH}-\text{CF}_2-(\text{CF}_2)_m-$
- (7) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}-(\text{CH}_2)_m-(\text{CF}_2)_n-\text{H}$
- (8) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CONH}-(\text{CH}_2)_m-(\text{CF}_2)_n-\text{H}$

 $\text{R}^1 : \text{H}, \text{CH}_3$ $n = 2 \sim 30$ の整数 $m = 1 \sim 30$ の整数 $p = 2 \sim 30$ の整数 $q = 1 \sim 30$ の整数

【0042】

【化19】

(21) 2003-89759 (P2003-89759A)

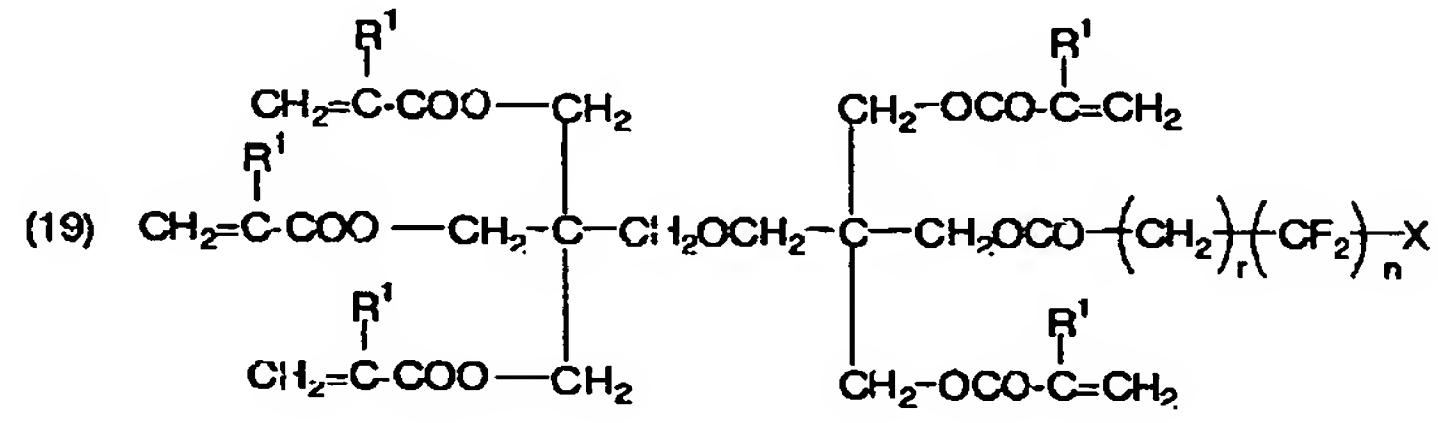
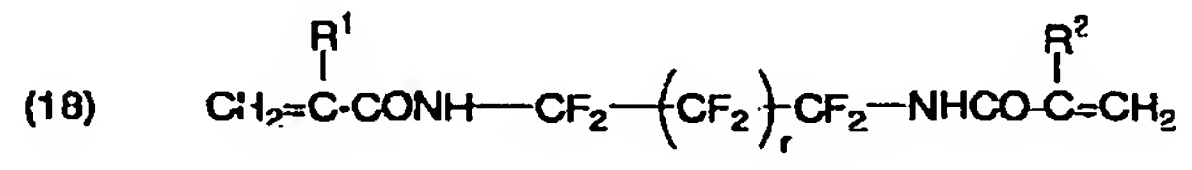
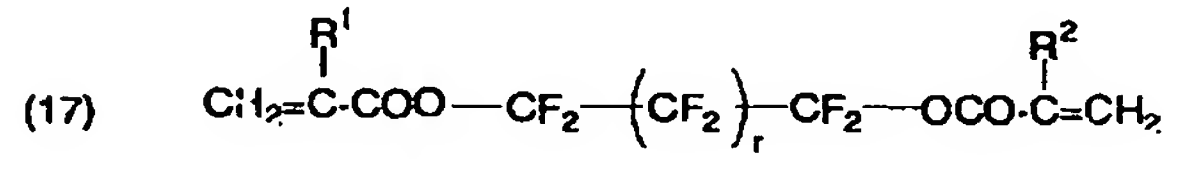
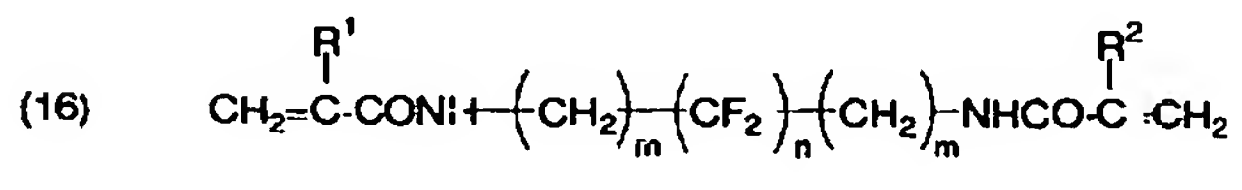
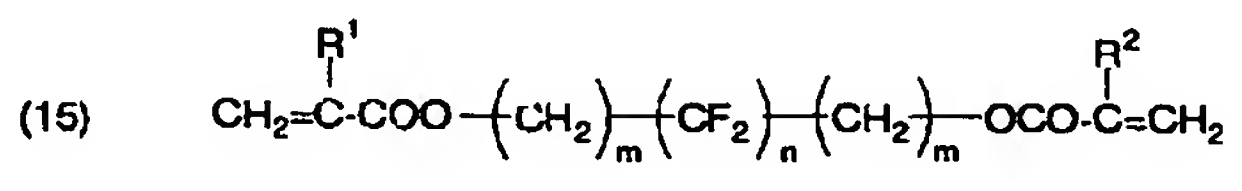


R¹ = H, CH₃
n = 2 ~ 30の整数
m = 1 ~ 30の整数

【0043】

【化20】

(22) 2003-89759 (P2003-89759A)

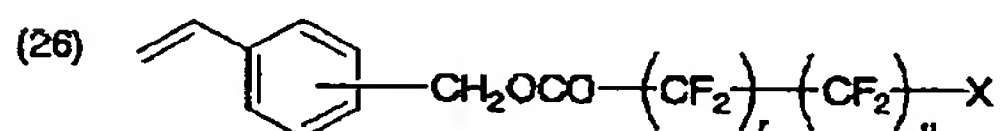
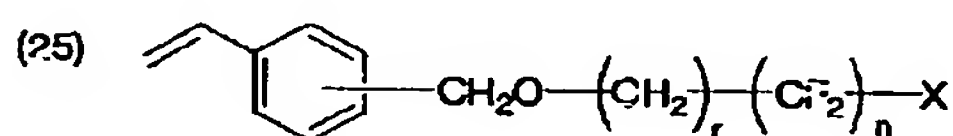
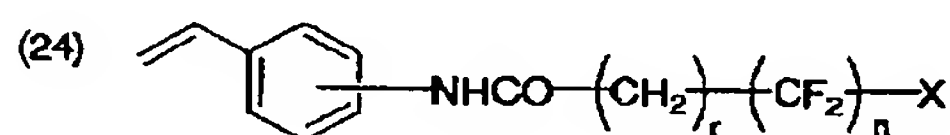
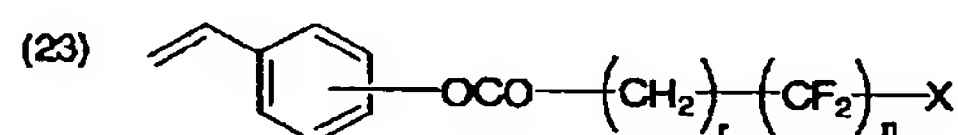
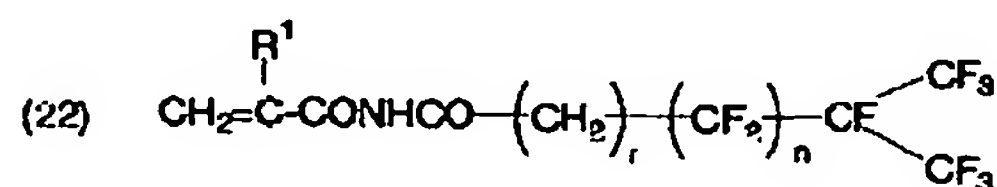
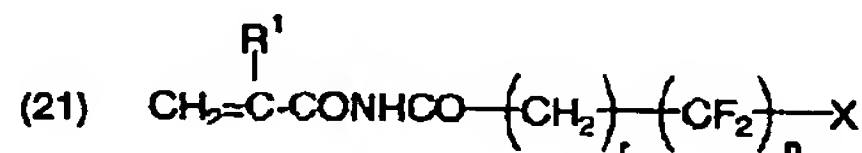
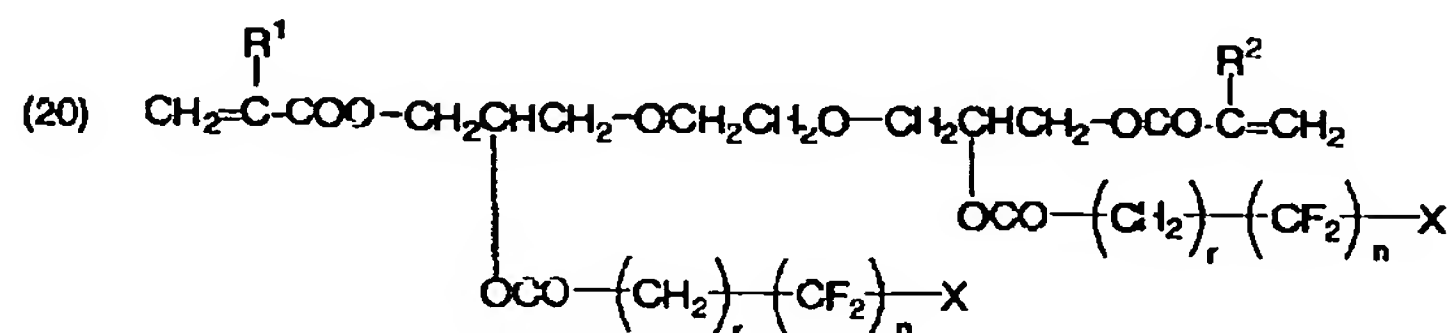


R¹, R² = H, CH₃
X : H, F
n = 2 ~ 30の整数
m = 1 ~ 30の整数
r = 0 ~ 30の整数

【0044】

【化21】

(23) 2003-89759 (P2003-89759A)

 $\text{R}^1, \text{R}^2 : \text{H}, \text{CH}_3$ $\text{X} = \text{H}, \text{F}$ $n : 2 \sim 30 \text{の整数}$ $r : 0 \sim 30 \text{の整数}$

【0045】これらのなかでも、一般式(11)～(20)のような分子内にオレフィン性二重結合を2つ以上有する多官能性のフルオロカーボン基含有重合性単量体は、硬化性に優れ、短時間で重合硬化させることができるので非常に好適である。これらのフルオロカーボン基含有重合性単量体(c)は、1種類または複数種類の組み合わせで用いられる。これらのフルオロカーボン基含有重合性単量体(c)の含有量は特に限定されないが、あまり多かったり、あまり少なかったりすると接着性が低下する場合があるので、本発明のコーティング組成物(B)を構成する重合性単量体の合計重量に対して、好ましくは1～90重量%、より好ましくは5～80重量%、更に好ましくは10～70重量%の範囲で使用される。

【0046】本発明のコーティング組成物(B)に使用される重合性単量体(d)としては、フルオロカーボン基含有重合性単量体(c)以外の重合性単量体であり、

例えば、前記の接着性組成物の構成成分として例示した重合性単量体(b2)を使用することができる。これらの中でも、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、1,2-ビス[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]エタン、ペンタエリトールジ(メタ)アクリレート、

(24) 2003-89759 (P2003-89759A)

1, 2-ビス(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)エタン、〔2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)〕ジメタクリレート、1, 3-ジ(メタ)アクリロリルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、N, N'-(2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン)ビス〔2-(アミノカルボキシ)プロパン-1, 3-ジオール〕テトラメタクリレート、1, 7-ジアクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラアクリロイルオキシメチル-4-オキシヘプタン等の二官能性以上の単量体が好適に使用される。

【0047】これらの重合性単量体(d)の含有量は特に限定されないが、あまり多かたり、あまり少なかりたりすると接着性が低下する場合があるので、本発明のコーティング組成物(B)を構成する重合性単量体の合計重量に対して、好ましくは10~99重量%、より好ましくは20~95重量%、更に好ましくは30~90重量%の範囲で使用される。

【0048】本発明のコーティング組成物(B)に使用される重合開始剤(e)としては、公知の重合開始剤が制限なく使用することができる。かかる重合開始剤としては、例えば、 α -ジケトン類、ケタール類、チオキサントン類、アシルホスフィンオキシド類、クマリン類、ハロメチル基置換-s-トリアジン誘導体、有機過酸化物類等が挙げられる。

【0049】 α -ジケトン類の例としては、カンファークイノン、ベンジル、2, 3-ペンタンジオンなどが挙げられる。ケタール類の例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等が挙げられる。チオキサントン類の例としては、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。アシルホスフィンオキシド類の例としては、例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、トリス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド、ベンゾイルジ(2, 6-ジメチルフェニル)ホスホネート、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド及び特公平3-57916号公報に開示されている水溶性のアシルホスフィンオキシド化合物などが挙げられる。

【0050】クマリン類としては、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-フェノイルクマリン等の特開平10-245525号公報に記載されている化合物が挙げられる。ハロメチル基置換-s-トリアジン誘導体としては、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の特開平10-245525号公報に記載されている化合物が挙げられる。

【0051】有機過酸化物類としては、例えば、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類、ジアルキルパーオキシド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキシド類、ハイドロパーオキシド類などが使用される。具体的には、ジアシルパーオキシド類としてはベンゾイルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、m-トルオイルパーオキシド等が挙げられる。パーオキシエステル類としては、例えば、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。ジアルキルパーオキシド類としては、例えば、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が挙げられる。

【0052】パーオキシケタール類としては、例えば、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン等が挙げられる。ケトンパーオキシド類としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド等が挙げられる。ハイドロパーオキシド類としては、例えば、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*p*-ジイソプロピルベンゼンパーオキシド等が挙げられる。

【0053】また、紫外線照射による重合を行う場合は、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール等が好適である。これらの重合開始剤(e)は、1種類または複数種類の組み合わせで用いられる。これらの重合開始剤(e)の含有量は、本発明のコーティング組成物(B)を構成する重合性単量体の合計重量に対して、好ましくは0.005~10重量%の範囲、より好ましくは0.01~7重量%の範囲、さらに好ましくは0.05~5重量%の範囲で使用される。

【0054】これらの重合開始剤(e)は単独で使用してもよいが、より硬化性を促進させることを目的とし

(25) 頁2003-89759 (P2003-89759A)

て、重合促進剤と併用して用いるとよい。かかる重合促進剤としては、主として第3級アミン類、アルデヒド類、チオール基を有する化合物、スルフィン酸及び／又はその塩などが挙げられる。第3級アミンの例としては、例えば、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-m-トルイジン、N, N-ジエチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 4-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-4-エチルアニリン、N, N-ジメチル-4-イソプロピルアニリン、N, N-ジメチル-4-tert-ブチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 5-ジtert-ブチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 4-ジメチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-エチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-イソプロピルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-tert-ブチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジイソプロピルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジブチルアニリン、4-ジメチルアミノ安息香酸n-ブトキシエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(2-メタクリロイルオキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、N-メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、N-メチルジエタノールアミンジメタクリレート、N-エチルジエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミンモノメタクリレート、トリエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミントリメタクリレート等が挙げられる。

【0055】アルデヒド類の例としては、ジメチルアミノベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド等が挙げられる。

【0056】チオール基を有する化合物の例としては、2-メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、チオ安息香酸等が挙げられる。

【0057】スルフィン酸及びその塩としては、例えば、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸カリウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、トルエンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸ナトリウム、トルエンスルフィン酸カリウム、トルエンスルフィン酸カルシウム、トルエンスルフィン酸リチウム、2,

4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カルシウム等が挙げられる。

【0058】これらの重合促進剤は、1種類または複数種類の組み合わせで用いられる。これらの重合促進剤の含有量は、本発明のコーティング組成物(B)を構成する重合性単量体の合計重量に対して、好ましくは0.005~10重量%の範囲、より好ましくは0.01~7重量%の範囲、さらに好ましくは0.05~5重量%の範囲で使用される。

【0059】本発明のコーティング組成物(B)に使用される屈折率が1.9以上の無機フィラー(f)は、被着体の色、特に金属鑄造体の金属色を遮蔽することができるので審美的な観点からも非常に重要であり、配合する必要がある。かかる屈折率が1.9以上の無機フィラー(f)としては、酸化チタン($n=2.49\sim2.90$)、酸化ジルコニウム($n=2.13\sim2.19$)、酸化亜鉛(2.00~2.02)等を挙げることができる。これらの無機フィラー(f)は、1種類または複数種類の組み合わせで用いられる。これらの無機フィラー(f)の含有量は、本発明のコーティング組成物(B)の全重量に対して、好ましくは0.1~90重量%の範囲、より好ましくは1~85重量%の範囲、さらに好ましくは2~80重量%の範囲で使用される。0.1重量%よりも少ない場合には被着体の色を遮蔽することができない場合があり、また、95重量%よりも多く配合すると接着性が低下する場合がある。

【0060】本発明のコーティング組成物(B)においては、上記の屈折率が1.9以上の無機フィラー(f)の沈降を抑制するためや、機械的強度、塗布性、容器からの採取性、接着性、操作性等を向上させるために、無機フィラー(f)以外のフィラーを併用することができる。かかるフィラーとしては、例えば、上記に記載した以外の無機系フィラーあるいは有機系フィラー及びこれらの複合体を挙げることができる。無機系フィラーとしては、シリカあるいはカオリン、クレー、雲母、マイカなどのシリカを基材とする鉱物、シリカを基材とし、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、BaO、 La_2O_3 、 SrO_2 、

(26) 2003-89759 (P2003-89759A)

CaO、P₂O₅等を含有するセラミックスやガラスの類、特にランタンガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ソーダガラス、リチウムボロシリケートガラス、亜鉛ガラス、フルオロアルミナボロシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、バイオガラス等が挙げられる。さらには結晶石英、ヒドロキシアパタイト、リン酸カルシウム等も好適に用いられる。有機系フィラーとしては、ポリメチルメタクリレート、多官能メタクリレートの重合体、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム等の有機樹脂が挙げられる。また、これらの有機樹脂中に無機フィラーを分散させたり、無機フィラーを上記有機樹脂でコーティングした無機/有機複合フィラー等も挙げられる。

【0061】これらのフィラーは、本発明のコーティング組成物(B)の機械的強度、操作性、塗布性、流動性の調整のため、必要に応じてシランカップリング剤等の公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。かかる表面処理剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのフィラーは、1種類または複数種類の組み合わせで配合される。これらのフィラーの含有量は、コーティング組成物(B)の全重量に対して、好ましくは0.1~95重量%の範囲、より好ましくは0.5~90重量%の範囲、更に好ましくは1~85重量%の範囲で配合される。

【0062】本発明のコーティング方法を具体的に説明する。即ち、金属、金属合金、樹脂、セラミックス、陶材、コンポジットレジン硬化物及び硬質組織等の被着体表面に前記した接着性組成物(A)を塗布した後に、必要に応じて、歯科用エアースリンジ等で接着性組成物(A)の流動性がなくなる程度まで乾燥させ、続いて、

その上に前記したコーティング組成物(B)を、好ましくは0.005~1mmの範囲、より好ましくは0.01~0.5mm、更に好ましくは0.01~0.3mmの範囲の厚さで積層塗布し、更に該塗布層を重合硬化させることにより被着体表面にコーティング層を形成する方法である。該塗布層を重合硬化させる方法としては、光重合硬化法やレドックス重合硬化法、更には両重合機能を有するデュアルキュア法のいずれでも可能であるが、紫外及び/又は可視光型の光照射器による光重合硬化法が操作性の観点から好適である。また、光重合硬化法およびデュアルキュア法の場合には、コーティング組成物(B)中に光重合開始剤を配合する必要があるが、光源としては、キセノンランプ、ハロゲンランプ、水銀ランプ、発光ダイオード等が好適に使用される。光照射時間は、光の波長や光量に依存するが、歯科専用の照射器を使用すれば5秒から10分間程度で硬化させることが可能である。

【0063】本発明のコーティング用キットは、特に好ましくは、金属、金属合金等の被着体表面にコーティング層を形成するために使用されるが、コンポジットレジン硬化物、セラミックス、陶材、人工歯、歯牙等の被着体表面に適用することもできる。更に本発明のコーティング用キットの適用症例について記述すると、(1)歯科用硬質レジン前装冠等の金属フレームの表面にコーティング層を形成する場合、(2)歯科用硬質レジン前装冠等のレジンが破折したの修理において、露出した金属面にコーティング層を形成する場合、(3)金属床の表面にコーティング層を形成する場合等に特に有用である。

【0064】

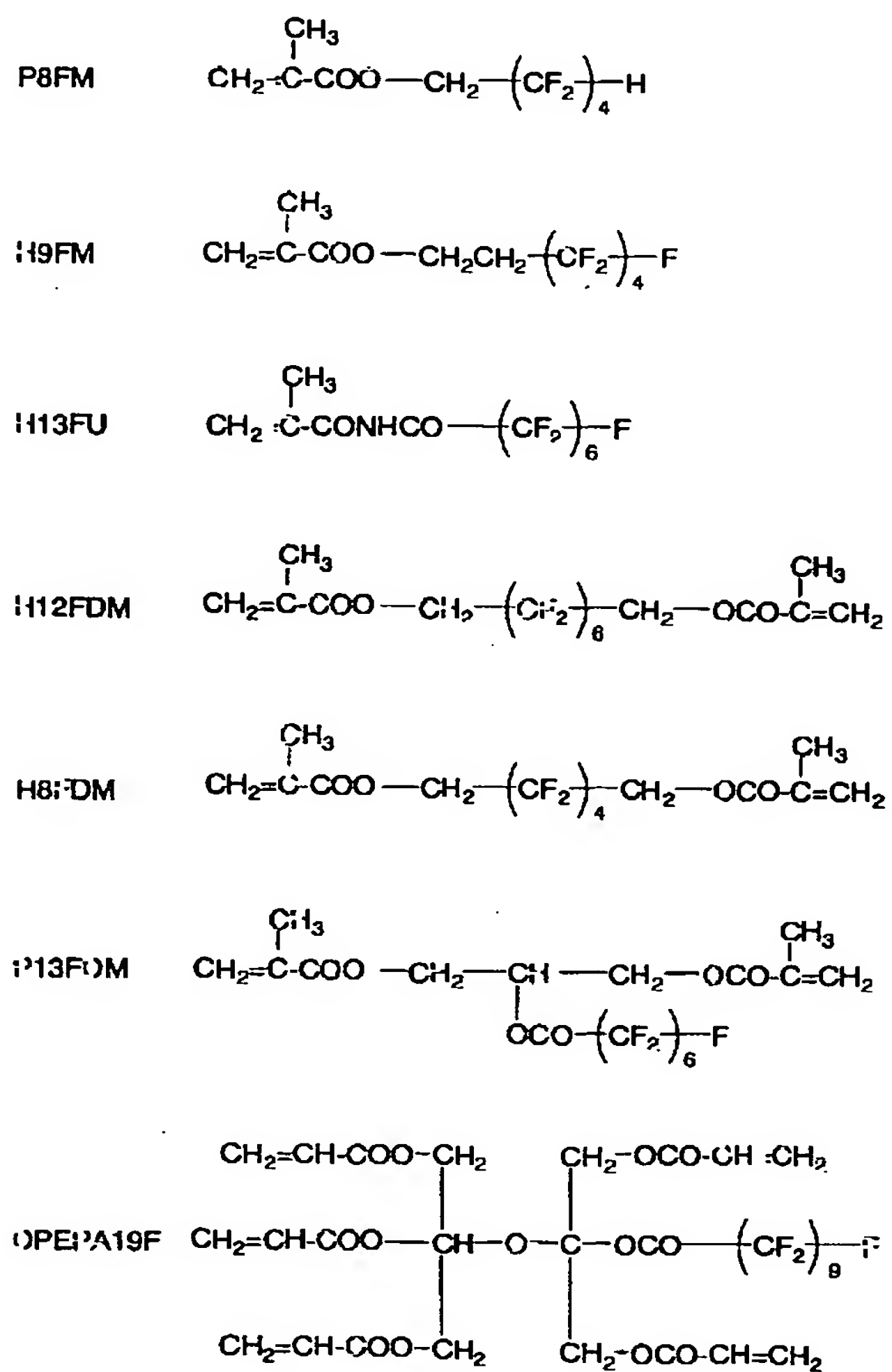
【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。なお、略称・略号については次の通りである。

【0065】〔フルオロカーボン基含有重合性単量体〕

【0066】

【化22】

(27) 第2003-89759 (P2003-89759A)

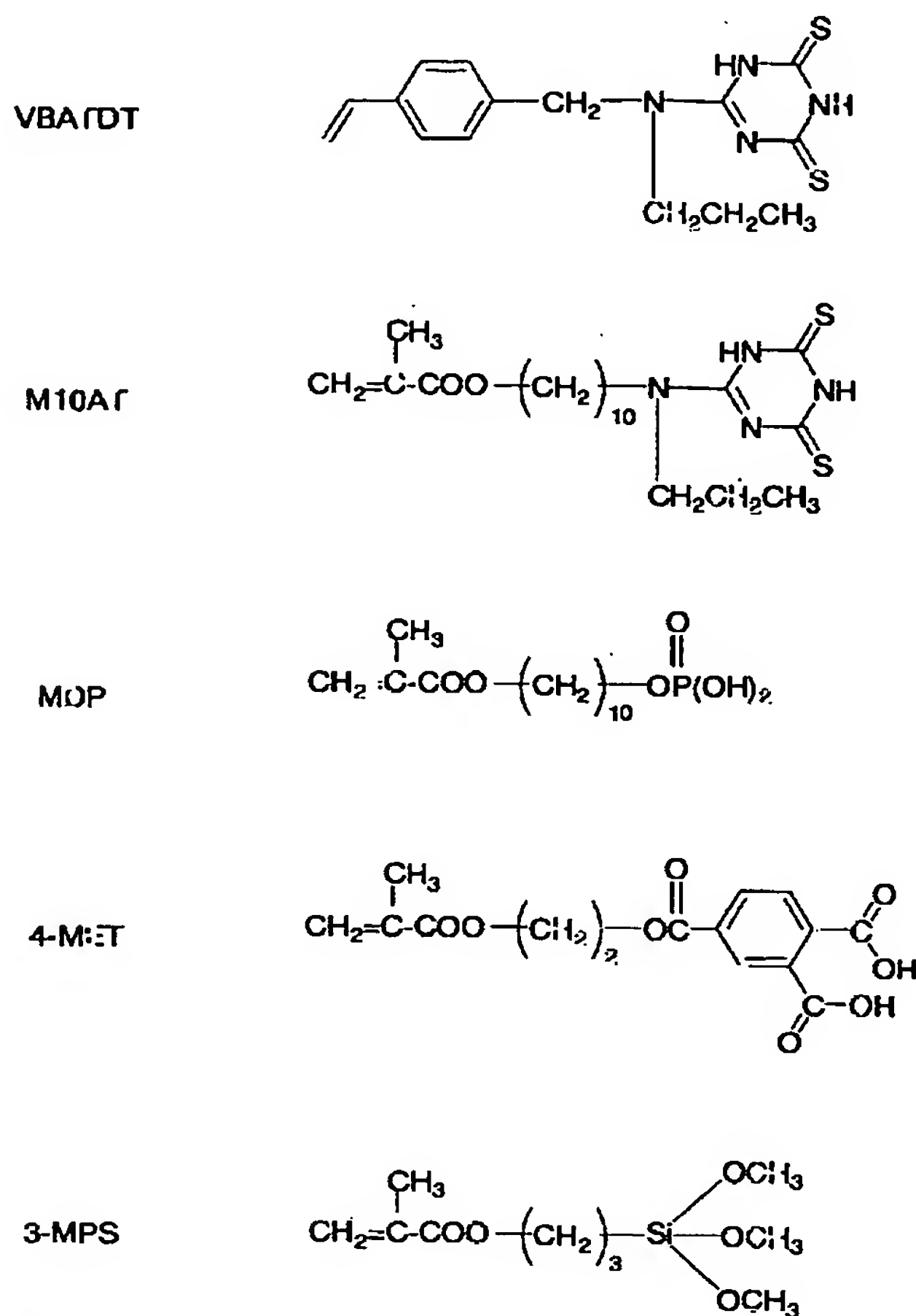


【0067】〔接着性重合性単量体〕

【0068】

【化23】

(28) 頁2003-89759 (P2003-89759A)



【0069】〔重合性単量体〕

UDMA: [2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)]ジメタクリレート

Bis-GMA: ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート

D-2, 6E: 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシシボリエトキシフェニル)プロパン

HD: 1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート

3G: トリエチレングリコールジメタクリレート

GDM: 1, 3-ジメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン

【0070】〔重合開始剤、重合促進剤等〕

CQ: d, 1-カンファキノン

TMDPO: 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド

BPO: ベンゾイルパーオキサイド

DEPT: N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン

DMABE: 4-N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチル

BHT: 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

ル

【0071】実施例1

VBA/TDT (0.5重量部)をアセトン(100重量部)に溶解して接着性組成物を調製した。更に、H12FDM(9重量部)、UDMA(21重量部)、CQ(0.5重量部)、DMABE(0.3重量部)、シラン処理された日局酸化チタン粉末(2重量部)、シラン処理されたシリカ粉末(68重量部)及びBHT(0.015重量部)を混合してコーティング組成物を調製した。この接着性組成物及びコーティング組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、被着体の表面にコーティング層を形成した試料を作製し、後述の接着力試験方法に従って、金合金(Casting Gold M. C. Type IV; GC製)および金銀パラジウム合金(Castwell M. C.; GC製)に対する接着強度を測定した。また、後述の遮蔽性試験方法に従って、遮蔽性を評価した。結果を表1に示す。

【0072】試料作製

被着体表面を#1000シリコン・カーバイト紙(日本研磨製)で平滑に研磨した後、歯科用エアーシリンジを用いてその表面を乾燥させた。接着面積を規定するために、直径5mmの穴をあけた厚さ0.10mmのテープ

(29) 頁2003-89759 (P2003-89759A)

を金属表面に貼り付けた。実施例1の接着性組成物を金属表面に塗布し、歯科用エアースリンジを用いて接着性組成物の流動性がなくなるまでブローした。その上に、実施例1のコーティング組成物をのせ、ポリエステルフィルムを被せた後、スライドガラスを上から押し付けた。スライドガラスを外し、ポリエステルフィルムの上から光照射器「 α -ライト；モリタ製」にて5分間光照射して硬化させてコーティング層を形成させた。

【0073】接着力試験方法

作製した試料のコーティング層上面に、市販の接着性レジンセメント「パナビア21；クラレ製」を用いてステンレス製の円柱の棒（直径5mm、長さ1.5cm）を接着した。試験片は30分後に水に入れ、37℃の恒温器の中で24時間保管した後に接着強度を測定した。また、別の試料片については、37℃の恒温器の中で24時間保管した後、更に70℃の恒温器の中で30日間保管した後に接着強度を測定した。接着強度の測定には万能試験機（インストロン製）を用い、クロスヘッドスピード2mm/minの条件で引張接着強度を測定した。各接着強度は、8個の試験片の測定値の平均値で示した。

【0074】遮蔽性試験方法

作製した試料に更に20分間、光照射器「 α -ライト」で光照射を行い、CQの色を完全に退色させてから目視で遮蔽性を調べた。遮蔽性の評価は、明らかに被着体の

色が認められたものを×、わずかに認められたものを△、全く認められなかったものを○とした。

【0075】実施例2～4

接着性重合性単量体と溶剤を表1の重量比で混合した接着性組成物をそれぞれ調製した。また、H12FDM、UDMA、CQ、DMABE、シラン処理された日局酸化チタン粉末、シラン処理された酸化亜鉛粉末及びシラン処理されたシリカ粉末及びBHT等を表1の重量比で混合したコーティング組成物をそれぞれ調製した。これらの接着性組成物及びコーティング組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、実施例1と同様の接着力試験方法に従って接着強度を測定した。また、実施例1と同様の遮蔽性試験方法に従って被着体の色の遮蔽性を評価した。測定結果を表1に示す。

【0076】比較例1～4

実施例1～4のコーティング組成物中のH12FDMに代わりに、3Gを配合したコーティング組成物をそれぞれ調製した。実施例1～4の接着性組成物及びこれらのコーティング組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、実施例1と同様の接着力試験方法に従って接着強度を測定した。また、実施例1と同様の遮蔽性試験方法に従って被着体の色の遮蔽性を評価した。測定結果を表1に示す。

【0077】

【表1】

(30) 頁2003-89759 (P2003-89759A)

コーティング用キット		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
接着性組成物	接着性重合性単量体 (a) :								
	VBATDT (重量部)	0.5	-	-	-	0.5	-	-	-
	MIOAT (重量部)	-	0.5	2	0.5	-	0.5	2	0.5
	NDP (重量部)	-	-	-	0.1	-	-	-	0.1
	溶剤 (b) :								
	アセトン (重量部)	100	-	-	-	100	-	-	-
	エタノール (重量部)	-	100	-	90	-	100	-	90
	NMA (重量部)	-	-	100	-	-	-	100	-
コーティング組成物	フルオロカーボン基含有重合性単量体 (c) :								
	H12FDM (重量部)	9	5	12	15	-	-	-	-
	重合性単量体 (d) :								
	UDMA (重量部)	21	25	18	15	21	25	18	15
	3G (重量部)	-	-	-	-	9	5	12	15
	重合開始剤 (e) :								
	CQ (重量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	DMA8E (重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	屈折率1.9以上の無機フィラー (f) :								
	シリ処理された 日局酸化チタン粉末 (重量部)	2	2	-	2	2	2	-	-
	シリ処理された酸化亜鉛粉末 (重量部)	-	-	70	-	-	-	70	-
	その他のフィラー : シリ処理されたシリカ粉末 (重量部)	68	68	-	68	68	68	-	70
金合金に対する接着強度 (MPa)	重合禁止剤 : BHT (重量部)	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
	37℃, 24時間後	25.6	22.8	24.6	21.6	25.5	21.9	22.5	17.5
	70℃, 30日間後	25.1	22.3	24.5	20.1	9.4	9.5	6.4	5.8
金銀パラジウム合金に対する接着強度 (MPa)	37℃, 24時間後	26.8	21.7	23.4	21.1	26.2	21.6	22.2	18.6
	70℃, 30日間後	26.1	21.3	23.7	20.5	9.8	9.9	7.8	6.8
	遮蔽性	○	○	○	○	○	○	○	×

【0078】表1から明らかなように、接着性重合性単量体と溶剤からなる接着性組成物と、フルオロカーボン基含有重合性単量体（H12FDM）、重合性単量体、重合開始剤及び屈折率が1.9以上の無機フィラーを含有するコーティング組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、金属表面にコーティング層を形成させた場合、70℃の恒温器の中で30日間保管した後でも、金合金及び金銀パラジウム合金に対して優れた接着強度を示し、接着強さの耐久性に優れていた。また、いずれの試料においても金属色を遮蔽していた（実施例1～4）。これに対して、フルオロカーボン基含有重合性単量体（H12FDM）の代わりに3Gを配合したコーティング組成物を使用した場合には、37℃の恒温器の中で24時間保管した後の接着強度は優れていたが、70℃の恒温器の中で30日間保管した後の接着強度は半減しており、接着強さの耐久性が劣っていた（比較例1

～4）。また、屈折率が1.9以上の無機フィラーを配合しなかった比較例4のコーティング組成物を使用した場合、金属色を遮蔽できなかった。

【0079】実施例5～10
実施例1のコーティング組成物中のフルオロカーボン基含有重合性単量体（H12FDM）の代わりに、種々のフルオロカーボン基含有重合性単量体を配合したコーティング組成物をそれぞれ調製した。実施例1の接着性組成物及びこれらのコーティング組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、実施例1と同様の接着力試験方法に従って接着強度を測定した。また、実施例1と同様の遮蔽性試験方法に従って被着体の色の遮蔽性を評価した。測定結果を表2に示す。

【0080】
【表2】

(31) 頁2003-89759 (P2003-89759A)

コーティング組成物 (下記のフルオロカーボン基含有重合性単量体 (c) を用いる以外は実施例1と同じ組成)		実施 例 5	実施 例 6	実施 例 7	実施 例 8	実施 例 9	実施 例 10
フルオロカーボン基含有重合性単量体 (c) :							
H8FDM (重量部)		9	—	—	—	—	—
P13FDM (重量部)		—	9	—	—	—	—
DPEPA19F (重量部)		—	—	9	—	—	—
H13FU (重量部)		—	—	—	9	—	—
H9FM (重量部)		—	—	—	—	9	—
P8FM (重量部)		—	—	—	—	—	9
金合金に対 する接着強 度 (MPa)	37℃, 24時間後	26.9	26.6	26.5	18.8	17.8	17.5
	70℃, 30日間後	25.5	25.8	25.7	18.7	17.7	17.4
金銀パラジ ウム合金に 対する接着 強度 (MPa)	37℃, 24時間後	27.3	27.2	26.1	18.9	18.7	17.5
	70℃, 30日間後	26.7	26.2	25.8	18.5	18.1	17.0
遮蔽性		○	○	○	○	○	○

【0081】表2から明らかなように、種々のフルオロカーボン基含有重合性単量体に置き換えたコーティング組成物を使用しても、金合金及び金銀パラジウム合金に対して優れた接着強さの耐久性を示した。また、分子内にオレフィン性二重結合を2つ以上含有するフルオロカーボン基含有重合性単量体を配合したコーティング組成物（実施例5～7）を使用した場合、オレフィン性二重結合を1つ含有するフルオロカーボン基含有重合性単量体を使用したコーティング組成物（実施例8～10）を使用した場合に比べ高い接着強度を示した。なお、いずれの試料においても金属色を遮蔽していた（実施例5～10）。

【0082】実施例11及び12、比較例5及び6 M10AT、MDP、3-MPS及びエタノール等からなる接着性組成物をそれぞれ調製した。また、D-2、6E、UDMA、Bis-GMA、H8FDM、3G、BPO、CQ、BHT、シラン処理された日局酸化チタ

ン及びシラン処理されたシリカ粉末等を混合してコーティング組成物（I）をそれぞれ調製した。また、D-2、6E、UDMA、Bis-GMA、HD、GDM、DEPT、DMABE、BHT及びシラン処理されたシリカ粉末等を混合してコーティング組成物（II）をそれぞれ調製した。これらの接着性組成物、コーティング組成物（I）及びコーティング組成物（II）から構成されるコーティング用キットを用いて、実施例1と同様の接着力試験方法に従って接着強度を測定した。また、実施例1と同様の遮蔽性試験方法に従って被着体の色の遮蔽性を評価した。なお、コーティング組成物（I）とコーティング組成物（II）は、使用直前に等重量ずつ採取し、30秒間かけて均一に練和して使用した。結果を表3に示す。

【0083】

【表3】

(32) 第2003-89759 (P2003-89759A)

コーティング用キット		実施例11	実施例12	比較例5	比較例6
接着性組成物	M10AT (重量部)	0.5	0.5	0.5	0.5
	MDP (重量部)	1	1	1	1
	3-MPS (重量部)	—	5	—	5
	エタノール (重量部)	100	100	100	100
コーティング組成物 (I)	D-2 GE (重量部)	5	—	5	—
	UDMA (重量部)	—	10	—	10
	Bis-GMA (重量部)	5	—	5	—
	D8FDM (重量部)	20	20	—	—
	3G (重量部)	—	—	20	20
	BPO (重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3
	CQ (重量部)	0.15	0.15	0.15	0.15
	BHT (重量部)	0.015	0.015	0.015	0.015
	シラン処理された日局酸化チタン (重量部)	6	6	6	—
	シラン処理されたシリカ粉末 (重量部)	64	64	64	70
		70	70	70	70
		70	70	70	70
コーティング組成物 (II)	D-2 GE (重量部)	10	—	10	—
	UDMA (重量部)	—	20	—	20
	Bis-GMA (重量部)	10	—	10	—
	BD (重量部)	5	5	5	5
	GDH (重量部)	5	5	5	5
	DEPT (重量部)	0.2	0.2	0.2	0.2
	DMABE (重量部)	0.1	0.1	0.1	0.1
	BHT (重量部)	0.015	0.015	0.015	0.015
	シラン処理されたシリカ粉末 (重量部)	70	70	70	70
		70	70	70	70
		70	70	70	70
		70	70	70	70
金合金に対する接着強度 (MPa)	37℃, 24時間後	24.7	27.8	22.8	23.5
	70℃, 30日間後	23.4	26.5	8.1	9.8
		23.4	26.5	8.1	9.8
金銀パラジウム合金に対する接着強度 (MPa)	37℃, 24時間後	24.9	28.1	22.9	23.8
	70℃, 30日間後	23.8	26.9	8.0	9.9
		23.8	26.9	8.0	9.9
遮蔽性		○	○	○	×

【0084】表3から明らかなように、接着性重合性単量体と溶剤からなる接着性組成物と、フルオロカーボン基含有重合性単量体、重合性単量体、重合開始剤及び屈折率が1.9以上の無機フィラーを含有するコーティング組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、金属表面にコーティング層を形成させた場合、70℃の恒温器の中で30日間保管した後も、金合金及び金銀パラジウム合金に対して優れた接着強度を示し、接着強さの耐久性に優れていた。また、いずれの試料においても金属色を遮蔽していた（実施例11、12）。これに対して、フルオロカーボン基含有重合性単量体が配合されていない比較例5及び6のコーティング組成物を使用した場合には、37℃の恒温器の中で24時間保管した後の接着強度は優れていたが、70℃の恒温器の中で30日間保管した後の接着強度は半減しており、接着強さの耐久性が劣っていた。また、屈折率が1.9以上

の無機フィラーが配合されていない比較例6のコーティング組成物を使用した場合、金属色を遮蔽できなかった。

【0085】実施例13～16
M10AT、MDP及びエタノールを表4に示す重量比で混合して接着性組成物を調製した。H12FDM、Bis-GMA、CQ、TMDPO、DMABE、シラン処理された日局酸化チタン粉末、シラン処理されたシリカ粉末及びBHTを表4に示す重量比で混合してコーティング組成物を調製した。これらの接着性組成物とコーティング組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、実施例1と同様の接着力試験方法に従って接着強度を測定した。また、実施例1と同様の遮蔽性試験方法に従って被着体の色の遮蔽性を評価した。

【0086】
【表4】

(33) 頁2003-89759 (P2003-89759A)

コーティング用キット		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
接着性組成物	接着性重合性単量体 (a) :				
	MIQAT (重量部)	1	1	1	1
	MDP (重量部)	0.1	0.1	0.1	0.1
コーティング組成物	溶剤 (b) :				
	エタノール (重量部)	100	100	100	100
	フルオロカーボン基含有重合性単量体 (c) :				
コーティング組成物	H12FDM (重量部)	9	9	9	9
	重合性単量体 (d) :				
	Bis-GMA (重量部)	21	21	21	21
	重合開始剤 (e) :				
	CQ (重量部)	0.5	0.5	0.5	0.5
	TBDFO (重量部)	1.0	1.0	1.0	1.0
	DMADE (重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3
	屈折率1.9以上の無機フィラー (f) :				
	シラン処理された日局酸化チタン粉末 (重量部)	1	2	6	10
	その他のフィラー (g) :				
金合金に対する接着強度 (MPa)	シラン処理されたシリカ粉末 (重量部)	54	63	60	50
	重合禁止剤 :				
	BHT (重量部)	0.015	0.015	0.015	0.015
金銀パラジウム合金に対する接着強度 (MPa)	37℃, 24時間後	25.5	25.2	24.6	24.5
	70℃, 30日間後	25.4	25.1	23.4	24.3
	37℃, 24時間後	26.9	26.7	24.9	25.2
遮蔽性	70℃, 30日間後	26.3	26.1	24.3	25.1
		△	○	○	○

【0087】表4から明らかなように、接着性重合性単量体と溶剤からなる接着性組成物と、フルオロカーボン基含有重合性単量体、重合性単量体、重合開始剤及び屈折率が1.9以上の無機フィラーを含有するコーティング組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、金属表面にコーティング層を形成させた場合、70℃の恒温器の中で30日間保管した後でも、金合金及び金銀パラジウム合金に対して優れた接着強度を示し、接着強さの耐久性に優れていた（実施例13～16）。また、屈折率が1.9以上の無機フィラーの配合量が約1重量%の場合（実施例13）、金属色がわずかに認められたが、2重量%以上では金属色を十分に遮蔽していた（実施例14～16）。

【0088】実施例17～20
接着性重合性単量体（MDP、4-MET及び3-MPS）と溶剤とを表5に示す重量比で混合した接着性組成物をそれぞれ調製した。また、H12FDM、UDMA、CQ、DMADE、シラン処理された日局酸化チタン粉末、シラン処理された酸化亜鉛粉末、シラン処理されたシリカ粉末及びBHT等を表5に示す重量比で混合したコーティング組成物をそれぞれ調製した。これらの

接着性組成物及びコーティング組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、実施例1と同様の接着力試験方法に従って金属に対する接着強度を測定した。また、実施例1と同様の遮蔽性試験方法に従って被着体の色の遮蔽性を評価した。なお、被着体としては、金合金及び金銀パラジウム合金の代わりに、ニッケルクロム合金（ナウクロムI；トーワ技研製）及び銀合金（ミロシルバー；GC製）を使用した。測定結果を表5に示す。

【0089】比較例7～10
実施例17～20の接着性組成物をそれぞれ調製した。また、実施例17～20のコーティング組成物中のH12FDMを除き、代わりに3Gを配合したコーティング組成物をそれぞれ調製した。これらの接着性組成物及びコーティング組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、実施例17と同様の接着力試験方法に従って接着強度を測定した。また、実施例17と同様の遮蔽性試験方法に従って被着体の色の遮蔽性を評価した。測定結果を表5に示す。

【0090】
【表5】

(34) 頁2003-89759 (P2003-89759A)

コーティング材		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
接着性組成物	接着性重合性単量体 (a):								
	MDP (重量部)	0.5	-	-	-	0.5	-	-	-
	4-META (重量部)	-	0.5	2	0.5	-	0.5	2	0.5
	3-MPS (重量部)	-	-	-	5	-	-	-	5
	溶剤 (b):								
	7-ヒトン (重量部)	100	-	-	-	100	-	-	-
	エタノール (重量部)	-	100	-	90	-	100	-	90
コーティング組成物	MMA (重量部)	-	-	100	-	-	-	100	-
	UDMA (重量部)	-	-	-	10	-	-	-	10
	フルオロカーボン基含有重合性単量体 (c):								
	H12FDM (重量部)	9	5	12	16	-	-	-	-
	重合性単量体 (d):								
	UDMA (重量部)	21	25	18	15	21	25	18	15
	3G (重量部)	-	-	-	-	9	5	12	15
	重合開始剤 (e):								
	CQ (重量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	DMAE (重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	成分 (f):								
	シリ処理された日局酸化チタン粉末 (重量部)	3	3	-	3	3	3	-	-
	シリ処理された酸化亜鉛粉末 (重量部)	-	-	65	-	-	-	65	-
ニッケルクロム合金に対する接着強度 (MPa)	その他の成分:								
	シリ処理されたシリカ粉末 (重量部)	62	62	-	62	62	62	-	65
	重合禁止剤:								
銀合金に対する接着強度 (MPa)	BHT (重量部)	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
	37℃, 24時間後	35.6	30.8	35.8	35.6	35.1	36.0	33.1	34.2
	70℃, 30日間後	34.5	29.5	34.1	34.8	17.6	17.9	16.8	17.6
遮蔽性	37℃, 24時間後	35.8	30.9	35.9	35.9	36.1	36.2	34.6	35.3
	70℃, 30日間後	33.9	29.1	33.3	34.1	18.1	15.6	16.9	17.9
		○	○	○	○	○	○	○	×

【0091】表5から明らかなように、接着性重合性単量体と溶剤からなる接着性組成物と、フルオロカーボン基含有重合性単量体、重合性単量体、重合開始剤及び屈折率が1.9以上の無機フィラーを含有するコーティング組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、金属表面にコーティング層を形成させた場合、70℃の恒温器の中で30日間保管した後でも、ニッケルクロム合金及び銀合金に対して優れた接着強度を示し、接着強さの耐久性に優れていた。また、いずれの試料においても金属色を遮蔽していた（実施例17～20）。これに対して、フルオロカーボン基含有重合性単量体（H12FDM）の代わりに3Gを配合したコーティング組成物を使用した場合には、37℃の恒温器の中で24時間保管した後の接着強度は優れていたが、70℃の恒温器の中で30日間保管した後の接着強度は半減しており、接着強さの耐久性が劣っていた（比較例7～1

0）。また、屈折率が1.9以上の無機フィラーを配合しなかった比較例10のコーティング組成物を使用した場合、金属色を遮蔽できなかった。

【0092】実施例21
M10AT（0.5重量部）、MDP（1重量部）、3-MPS（5重量部）及びエタノール（100重量部）を混合して接着性組成物を調製した。この接着性組成物と実施例1のコーティング組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、種々の修復材料に対する接着強度を実施例1と同様の接着力試験方法に従って測定した。また、実施例1と同様の遮蔽性試験方法に従って被着体の色の遮蔽性を評価した。なお、被着体は全て#1000シリコン・カーバイト紙〔日本研紙（株）製〕で平滑に研磨した。測定結果を表6に示す。

【0093】

【表6】

(35) 頁2003-89759 (P2003-89759A)

実施例 2 1		接着強度 (MPa)		遮蔽性
		37℃、24時間後	70℃、30日後	
Casting Gold IV	金合金	26.5	25.7	○
Castwell M.C.	金銀パラジウム合金	27.5	26.2	○
ナウクローム I	ニッケルクロム合金	36.5	34.8	○
ミロシルバー	銀合金	35.7	33.4	○
チタン 100	純チタン	35.3	33.4	○
VITA CELAY	陶材	31.8	30.1	○
A P-X	コンポジットレジン硬化物	23.4	23.1	○
エステニア	コンポジットレジン硬化物	26.3	24.4	○

【0094】表6に示すように、接着性重合性単量体と溶剤からなる接着性組成物と、フルオロカーボン基含有重合性単量体、重合性単量体、重合開始剤及び屈折率が1.9以上の無機フィラーを含有するコーティング組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、種々の修復材料の表面にコーティング層を形成させた場合、70℃の恒温器の中で30日間保管した後でも、金合金（Casting Gold M. C. Type I V；GC製）、金銀パラジウム合金（Castwell M. C.；GC製）、ニッケルクロム合金（ナウクローム I；トーワ技研製）、銀合金（ミロシルバー；GC製）、純チタン（チタン100；松風製）、陶材（VITA CELAY BLANKS；VITA製）、コンポジットレジン硬化物〔クリアフィルAP-X（A3）、エステニア（E1）；クラレ製〕に対して優れた接着強度を示し、接着強さの耐久性に優れていた。ま

た、いずれの試料においても被着体の色を遮蔽していた。

【0095】
【発明の効果】本発明のコーティング用キットは、接着性組成物とコーティング組成物から構成されており、まず、被着体に接着性組成物を適用させ、続いて、コーティング組成物を積層塗布して重合硬化させることによって、金属、陶材、セラミックス、コンポジットレジン硬化物、硬質組織等の被着体表面に、優れた接着強さの耐久性を有するコーティング層を形成させることができ、かつ、被着体の色を遮蔽することもできることから、医療、電子産業、精密機械産業、宝飾等の各種分野において有用であるが、特に、優れた接着強さの耐久性と審美性を必要とする歯科治療等において、非常に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C089 AA12 BA06 BA07 BC03 BD20
CA07
4D075 AE03 BB26Z CA12 CA13
CA36 CA38 CB07 DA06 DB01
DB02 DB04 DB06 DB07 DB14
DB31 DC15 DC18 DC21 DC30
DC38 EB14 EB16 EB20 EB22
EB24 EB33 EB42 EC02 EC13
EC30 EC37 EC51
4J038 FA011 KA04 KA06 KA08